АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

21824—25636

*

№ 7 1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б

P

Рефе

21824.
Пау
re o
1955
Док
са по
21825.
of r
456-
Рас
провед
21826.
род
Стр
21827.
ров.
№ 2
Я.
проф.
леева.
21828.
кер
Ес
№ 3
При
1580 г
веден
был д
21829.
рус
ро
риа
См.
21830
Хи
Hi
195
21831
в С
化学
ア－
Пер
21832
тае
哉
Ind.
Оче

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 21824—25636 **№ 7** **10 апреля 1957 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

21824. **Стохастический метод и структура белков. Паулинг** (The stochastic method and the structure of proteins. Pauling Linus), Amer. Scientist, 1955, 43, № 2, 285—297 (англ.)
Доклад на открытии XIII Международного конгресса по чистой и прикладной химии. Д. Т.

21825. **Стратегия исследования. Бернал** (Strategy of research. Bernal J. D.), Research, 1955, 8, № 12, 456—461 (англ.)
Рассматриваются общие вопросы планирования и проведения исследований. Д. Т.

21826. **Взгляды Д. И. Менделеева на химическую природу силикатов. Барзаковский В. П.,** В сб.: Строение стекла. М.—Л., АН СССР, 1955, 136—140

21827. **Взгляды Я. И. Михайленко на природу растворов. Ломов Н. И.,** Уч. зап. Томского ун-та, 1955, № 26, 181—186
Я. И. Михайленко (1864—1943) — физико-химик, проф. Московского хим.-технологич. ин-та им. Менделеева. Д. Т.

21828. **Первая плавка стекла на угле и коксе. Эккерт** (Erste Glasschmelze mit Kohle und Koks. Eckert F.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, 7, № 3, 79—81 (нем.; рез. англ., франц.)
Приведены данные, показывающие что в 1579—1580 гг. в Гроссальмероде (Гессен) впервые была проведена плавка стекла на ископаемом угле, который был для этого подвергнут коксованию. С. Иофе

21829. **Химико-технологическое исследование древнерусской огнеупорной и бытовой керамики. Безбородов М. А.,** Сб. науч. работ, Н.-и. ин-т стройматериалов БССР, 1955, № 4, 5—12
См. также РЖХим, 1956, 64067. Д. Т.

21830. **Из истории консервирования путем посола. Хильдебранд** (Ur saltkonserveringens historia. Hildebrand Karl-Gustaf), Livsmedelsteknik, 1956, 4, № 4, 121—124 (швед.)

21831. **Основные этапы развития химических наук в СССР. Фигуровский Н. А.** (ソヴエートにおける化學の發達の基礎的段階. フイグローフスキー, エヌ, アー), 化學, Кагаку, 1955, 10, № 11, 32—35 (япон.)
Перевод. См. РЖХим, 1953, 1299. Д. Т.

21832. **Химия и химическая промышленность в Китае. Марусава** (新中國の化學と化學工業. 丸澤常哉), 化學と工業, Кагаку то когё Chem. and Chem. Ind., 1955, 8, № 10, 409—414 (япон.)
Очерк современного состояния. А. Рябкин

21833. **Марселен Бертло (1827—1907). Его вклад в развитие химии жиров. Андре** (Marcellin Berthelot (1827—1907). Sa contribution aux progrès de la chimie des corps gras. André Émile), Oléagineux, 1955, 10, № 8—9, 541—545; № 10, 671—674 (франц.)

21834. **Жюль Пелуз — непризнанный французский химик. Его вклад в развитие химии жиров. Андре** (Un savant chimiste français méconnu: Jules Pelouze (1807—1867). Sa contribution aux progrès de la chimie des corps gras. André Émile), Oléagineux, 1955, 10, № 4, 247—250 (франц.)
Начало см. РЖХим, 1956, 5981. Д. Т.

21835. **Забытые венгерские ученые Иштван Фарбаки и Иштван Шенек. Пешть** (Elfelejtett magyar tudósok: dr Farbaky István és dr Schenek István. Pesty László), Muszaki élet, 1956, 11, № 1, 24—25 (венг.)
И. Фарбаки и И. Шенек — профессора Горной и лесной академии в г. Шелмецбанья (Венгрия). Они разработали в 1885 г. наилучшую по тому времени оригинальную конструкцию аккумулятора. Г. Влэдуц

21836. **Бывшие президенты Королевского института химии. Дейвид Говард (1839—1916). Говард** (Former presidents of the Institute. David Howard 1839—1916. Howard Bernard F.), J. Roy. Inst. Chem., 1956, 80, Feb., 62—64 (англ.)
Д. Говард был президентом Ин-та в 1903—1906 гг. Д. Т.

21837. **Жизнь и деятельность Валенты Доминика. Мазуркевич** (Zycie i dzialaloność Walentego Dominika. Mazurkiewicz Andrzej), Wiadom. chem., 1955, 9, № 12, 571—579 (польск.)
Валенты Доминик (1891—1944) — проф. неорганич. химии Главного с.-х. училища в Варшаве. Приведена библ. трудов. Д. Т.

21838. **Памяти А. Ф. Голлемана [1859—1953]. Вибаут** (In memoriam A. F. Holleman. Wibaut J. P.), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 11, 1371—1375 (франц.)
См. также РЖХим, 1956, 77185. Д. Т.

21839. **Осман Джонс. Рис** (Osman Jones. Rees H. G.), Analyst, 1956, 81, № 959, 78 (англ.)
Некролог О. Джонса (1886—1955), специалиста в области технологии мясных продуктов. Д. Т.

21840. **Морис Жавилье. Лаволле** (Maurice Javillier (1875—1955). Lavollay J.), Bull. Soc. chim. biol., 1955, **37**, № 12, 1235—1245 (франц.)

Некролог М. Жавилье, бывшего проф. биохимии Сорбонны и проф. агрохимии и биохимии Парижского национального ремесленного уч-ща (Conservatoire national des arts et métiers). Д. Т.

21841. **Памяти Ирэн Жолио-Кюри (1897—1956). Баранов В. И.** Геохимия, 1956, № 2, 93

См. также РЖХим, 1957, 3396; 1956, 77192. Д. Т.

21842. **Николай Николаевич Воронин. Бармашенко И. Б., Зосимович Д. И.** Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 5, 697—700

Некролог проф. Н. Н. Воронина (1892—1956), заведующего кафедрой технологии электрохим. произ-в Киевского политехнич. ин-та. Приведен перечень трудов. Д. Т.

21843. **Профессор Б. М. Дас. Некролог.—** (Prof. B. M. Das (1887—1956). Obituary.—), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **A15**, № 10, 449 (англ.)

Б. М. Дас (1887—1956) — директор Центрального н.-и. кожевенного ин-та в Мадрасе и проф. технологии кожи Мадрасского ун-та. Д. Т.

21844. **Профессор Леннарт Смит. Суннер** (Professor Lennart Smith. Sunner Stig), Svensk kem. tidskr., 1956, **68**, № 10, 528—529 (швед.)

Некролог проф. Лундского ун-та (Швеция) Л. Смита, исследователя в области хим. кинетики, термохимии и органич. химии. Д. Т.

21845. **Лауреат Национальной премии профессор Вольфганг Лангенбек как исследователь и педагог. Кирстен** (Nationalpreisträger Prof. Dr. Wolfgang Langenbeck als Forscher und Lehrer der Chemie. Kirsten W.), Chem. Technik, 1956, **8**, № 1, 59—60 (нем.)

Краткие биографич. сведения и характеристика деятельности В. Лангенбека (род. 1899), директора Хим. ин-та ун-та в Галле, члена Немецкой АН (Берлин), исследователя в области катализа органич. р-ций. Д. Т.

21846. **К 70-летию Роберта Штребингера. Рейф, Вагнер** (Robert Strebinger zum 70. Geburtstag. Reif W., Wagner G.), Österr. Chem.-Ztg, 1956, **57**, № 5—6, 61—63 (нем.)

Проф. Р. Штребингер (род. 1886) — директор Ин-та неорганич. и аналитич. химии Высшего технич. училища в Вене, исследователь в области аналитич. микрометодов. Приведен перечень научных трудов. Д. Т.

21847. **Евгений Церковников. Муачевич** (Eugen Cerkovnikov. O 50. godišnjici života. Muačević Gojko), Farmac. glasnik, 1954, **10**, № 12, 503—505 (сербо-хорв.)

Краткие биографич. сведения и перечень научных трудов проф. Е. Церковникова (род. 1904), директора Ин-та органич. химии Фармацевтич. фак-та в Загребе. Д. Т.

21848. **Институт металлургии и специальной химической технологии Римского университета. Отчет о деятельности за 1953—1955 гг. Де-Карли** (Instituto di metallurgia e tecnologie speciali chimiche dell Università di Roma. Attività svolta durante gli anni 1953—1955. De Carli Felice), Ricerca scient., 1956, **26**, № 5, 1412—1424 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Кратко отмечены законченные (опубликованные) работы. Приведены более подробные сведения о неопубликованных работах (использование метана в качестве восстановителя применительно к магнетиту, ильмениту, марганцевой руде, баритину; применение галогенидов металлов для получения чистых металлов; описание процесса получения гидридов щелочных металлов, в частности гидрида лития). Д. Т.

21849. **Химическая технология в Аахене. Фукс** (Die chemische Technologie in Aachen. Fuchs W.), Chemiker-Ztg, 1956, **80**, № 18, 600—602 (нем.)

Сведения о постановке преподавания и научной работы в Аахенском высшем технич. уч-ще. См. также РЖХим, 1955, 48176; 1956, 54996. Д. Т.

21850. **Состояние химического образования в высшей школе. Такахаси** (高等學校における化學教育の現狀. 高橋勇次), 化學と工業, Кагаку то когё Chem. and Chem. Ind., 1955, 8, № 10, 425—428 (япон.)

На основе результатов обследования общеобразовательных вузов Японии рассматриваются вопросы оборудования лабораторий, преподавательского персонала, учебников и др. А. Рябкин

21851. **Лабораторный опыт для показа действия каталазы крови. Блэкуэлл, Фосдик** (A laboratory demonstration of blood catalase. Blackwell R., Quentin, Fosdick Leonard S.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 11, 588—590 (англ.)

Описан учебный опыт, основанный на калориметрич. методе Ландала (см. РЖХимБх, 1955, 717). Д. Т.

21852. **Из опыта проведения практики студентов педагогического института в средней школе. Чэн Мэн-си** (指導化學教育實習中的一些體會. 程蔓錫), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 3, 56—60 (кит.)

Методическая статья. Н. Яновский

21853. **Подготовка к уроку на тему «Физические свойства серы». Лю Чжэнь-чан** (我是怎樣準備講«硫的物理性質»這一課的. 劉振昌), 化學通報 Хуасюэ тунбао, 1956, № 3, 52—53 (кит.)

Из опыта педагогич. практики в VII классе средней школы студента педвуза. Н. Яновский

21854. **О проведении практических занятий по химии в средней школе. Ли Мин** (我如何改進了實驗課. 黎明), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 4, 45—47 (кит.)

Из опыта педагогич. практики студента педвуза. Н. Яновский

21855. **Как усваивать материал по химии. Ван Чжэн-сюй** (怎樣鑽研教材。王正緒), 化學通報 Хуасюэ тунбао, 1956, № 3, 54—56 (кит.)

Общеметодическая статья. Н. Яновский

21856. **О методике преподавания химии [в средней школе]. Дун Бо-ту** (我在化學教學中存在着的問題和今後的改進計劃. 董伯圖), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 3, 60—62 (кит.)

Из педагогич. опыта автора. Н. Яновский

21857. **О методике проведения повторительных уроков по химии в неполной средней школе. Тао Цзюй-синь** (怎樣上好複習課。陶菊馨), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 4, 33—34 (кит.)

21858. **Общее повторение пройденного по химии в полной средней школе. Чжан Бао-чжэнь** (高中化學總複習的體會. 章葆眞), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 4, 28—30 (кит.)

Методическая статья. Н. Яновский

21859. **О методике преподавания темы «Валентность» в полной средней школе. Чжоу Чжэнь-хуа** (關於高中化學«化合價»的數學問題化學通 . 周振華報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 4, 30—32 (кит.)

21860. **О методике преподавания темы «Алюминий» в советской средней школе. Сюй Ин-чжан** (介紹蘇聯中學«鋁»的數學法.許印章, 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 3, 50—51 (кит.)

21861. **О материале к теме «Алюминий и его соединения» и методике преподавания этой темы в средней школе. Си Лу-хэ** (對高三化學鋁«和它的化合物»一章教材及教學的商討, 郄祿和), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 3, 50—51 (кит.)

21862. **О материале к теме «Азот и его соединения» и методике проведения урока по этой теме. Лу Вэй-чжэнь** (對«氮和它的化合物»教材和教學法的

繊. 盧維貢), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 4, 36—39 (кит.)

21863. **О водном растворе сернистого ангидрида. Тан Цзи-мин** (漫談二氧化硫溶液. 唐繼明), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 3, 67 (кит.)

Методическая статья. Н. Яновский

21864. **Урок химии с демонстрацией опытов в средней школе под руководством советского педагога. Ван Вэнь-цай** (在蘇聯專家指導下的一堂觀摩課. 王文彩), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 3, 37—41 (кит.)

Тема урока: «Хим. свойства углерода». Н. Яновский

21865. **Из опыта проведения практических занятий по химии в средней школе. Чжан Кэ-цюань** (逐步改進化學實驗教學方法的體會. 張可銓), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 4, 47—48 (кит.)

21866. **Об определении химического эквивалента. Сун Синь-ци** (關於普通化學當量實驗中的幾個問題. 宋心琦), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 3, 63—64 (кит.)

Предложения к улучшению практикума. Н. Я.

21867. **Превращение красного фосфора в желтый. Лю Цюань-сян** (我們是怎樣把赤磷轉化成黃磷的。劉泉祥), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 4, 62 (кит.)

Описание школьного опыта. Н. Яновский

21868. **Приготовление сернистокислого натрия. Жао Юй-ши** (自制亞硫酸鈉及其使用經驗的介紹. 饒裕詩), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 4, 57—58 (кит.)

Описано получение SO_2 и его применение в лаборатории средней школы. Н. Яновский

21869. **Демонстрационный опыт каталитического разложения хлорноватокислого калия под действием двуокиси марганца. Чжан Пзянь** (二氧化錳對氯酸鉀催化作用的示教實驗. 張駿), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 4, 61 (кит.)

21870. **Лабораторное приготовление вискозы и искусственного вискозного волокна. Пршидал** (Laboratorní příprava viskosy a umělého viskosového vlákna. Přidal Alois), Přírod. vědy škole, 1956, 6, № 6, 531—532 (чеш.)

Описание школьного опыта. Д. Т.

21871. **Опыты по колориметрии для химического кружка. Роубалова** (Pokusy z kolorimetrie pro chemické kroužky. Roubalová Drahomíra), Přírod. vèdy škole, 1956, 6, № 6, 535—537 (чеш.)

21872. **О внеклассной работе по химии. Ван Цзюэ-бо** (化學課外作業的初步體會。汪僩伯), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 4, 42—45 (кит.)

Методическая статья. Н. Яновский

21873 К. **Словарь прикладной химии. Изд. 4-е, перераб. и расшир. Торп. Т. 12. Предметный указатель. Сост. Ле-Пла, Берд, Кокберн** (Dictionary of applied chemistry. 4 th ed. rev. and enlarg. Thorpe Thomas Edward. Vol. 12. General index. Compl. Le Pla M., Bird J., Cockburn J. G. London, Longmans, Green, 1956, 187 pp., 42 sh. (англ.)

21874 К. **Справочник по важнейшим химическим продуктам. Том I. Ред. Ферри** (Guida dei principali prodotti chimici. Vol. I. Red. Ferri Cesare. Bologna, N. Zanichelli, 1955, xvi, 737 p., ill., 6000 l.) (итал.)

21875 К. **М. В. Ломоносов — основоположник научного стеклоделия. Безбородов М. А.** М., Промстройиздат, 1956, 115, стр., илл., 7 р. 15 к.

21876 К. **Избранные труды. Белянкин Д. С.** I. (Отв. ред. Лапин В. В.). М., АН СССР, 1956, 844 стр., илл., 45 р. 80 к.

21877 К. **Борис Александрович Арбузов. (Библиография).** Сост. **Нестерова Н. М.** Вступит. статья **А. Н. Пудовика.** М., АН СССР, 1956, 48 стр. 1 р.

21878 К. **Введение в химию. Ред. Индзима** (圖說. 理化學體系. 第 1 卷. 化學通論, 飯島俊一郎編. 岩崎書店, 153 頁, 600. 圓), Ивасаки-сётен, 1954, 153 стр., 600 иен (япон.)

21879 К. **Общий очерк химии. Такэтани** (要說化學. 武谷琢美. 有精堂, 207 頁, 140圓), Юсейдо, 1954, 207 стр., 140 иен (япон.)

21880 К. **Химия. Молекулярные формулы и уравнения. Ямамото** 山本洋一.化學—分子式と方程式—. 日刊工業新聞社. 498 頁, 950 圓), Никкан когё симбунся, 1954, 498 стр., 950 иен (япон.)

21881 К. **Химия. Сокращенный курс для студентов общеобразовательных и технических учебных заведений. Изд. 3-е. Уолтон** (Chemistry: a shorter course for General Certificate and technical students. 3rd ed. Walton Arthur. London, Pitman, 1956, vii. 215 pp., ill., 8 sh. 6 d.) (англ.)

21882 К. **Лабораторный практикум (полумикро) по химии в высшей школе. Изд. 2-е. Уэйсбрук** (Semimicro laboratory exercises in high school chemistry. 2rd. ed. Weisbruch Freed T. Heath, 1956, 277 pp., ill., 1.88 doll.) (англ.)

21883 К. **Учебное пособие по химическому практикуму. Асано и др.** (化學實驗教程. 淺野良哉等. 横書店, B 5, 69 頁, 表, 180 圓), Мэки сётен, 1954, 69 стр., 280 иен (япон.)

21884 К. **Физическая химия и химические расчеты для рядовых кадров химической промышленности. Дикий** (Fysikálna chémia a chemické výpočty pre nižšie kádre chemického priemyslu. Dykyi Jaroslav, Bratislava, Slov. vyd. techn. lit., 1956, 339, (2) s., il., 20,60 Kčs) (словац.)

21885 К. **Общая химия. Учебник для ветеринарных училищ. Урбаньи** (Altalános kémia. (Állatorvostudomanyi főiskolai tankönyv.) Urbanyi László. Budapest, Mezögazd. Kiadó, 1956, 414 l., 70 ft) (венг.)

21886 К. **Упражнения по общей химии. Для студентов медицинских и стоматологических учебных заведений. Изд. 2-е, исправл. Скаржинский, Висневский** (Ćwiczenia z chemii ogólnej. Dla studentów medycyny i stomatologii. Wyd. 2 popr. Skarżyński Józef, Wisniewski Jerzv, Warszawa, Państw. Zakład Wydawn. Lekars., 1955, 339 s., 21 zł. Tekst maszynopis powiel.) (польск.)

21887 К. **Химия. Для техникумов. Учебное пособие для средних специальных учебных заведений нехимических специальностей. Васюченко С. И. М.,** Сов. наука. 1956, 303 стр., илл., 5 р. 35 к.

21888 К. **Химия для I курса промышленных техникумов. Фюлеки, Кишш** (Kémia az ipari technikumok 1. oszt. számára. Füleky György, Kiss Lajos. Budapest, Tankönyvkiadó, 1956, 232 l., ill., Isk. ára 7 ft.) (венг.)

21889 К. **Химия металлургических процессов для промышленных техникумов. Варга** (Kohóipari kémia az ipari technikumok számára. 1. r, Varga István. Budapest, Müszaki Kiado, 1956, 343 l., Isk. ára 6 ft.) (венг.)

21890 К. **Химия для II класса общеобразовательной гимназии. Салаи** (Kémia az általános gimnásiumok 2. oszt. számára. Szalai Imre. Budapest, Tankönyvkiadó, 1956, 159 l., Isk. ára 7 ft.) (венг.)

21891 К. **Коллекция минералов и горных пород. (Для курса химии сред. школы). Изд. 5-е. Агапов С. В.** М., Учпедгиз, 1956, 21 стр., беспл.

21892 К. **Химия. Книги для химиков и инженеров-химиков. Сост. Штёкхерт, Адлер** (Chemie. Bücher f. d. Chemiker und Chemie-Ingenieur. Zsgest. Stöckhert A., Adler H. Frankfurt/M., Blazek und Bergmann, 1955, 138 S., 1.— DM) (нем.)

См. также: Номенклатура: углеводы 23106; ферменты 7078Бх; гормоны 7181Бх. Классификация углей

24157. Персоналия: Сеченов И. М. 6865Бх. Институты: углеводороды 22241; силикаты 23881; коррозия 25467. Ассоциации: коррозия 25395. Конференции: спектроскопия 21957, 21958; твердые диэлектрики 22199; катализ 22430; геохимия 22681; органич. химия 22991; керамика 23882. Преподавание: аналитич. химия 23326; керамика 23880; фармация 24550. Учебная лит-ра: физ. химия 6974Бх; аналитич. химия 23386; фармация 24551; 6973Бх; медиц. химия 6973Бх

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

21893. **Journal of technology (Технологический журнал).** Bengal Engineering College.

Журнал выходит два раза в год; намечено помещать оригинальные исследования в области науки и технологии. Первый номер вышел в июне 1956 г.; содержит, наряду с другими материалами, также публикации по химии и металлургии. Д. Т.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

21894. **Заметка об однозначности решения Больцмана — Матано уравнения диффузии. Керкалди** (Note on the uniqueness of the Boltzmann-Matano solution of the diffusion equation. Kirkaldy J. S.), Acta Metallurgica, 1956, **4**, № 1, 92—93 (англ.)

Показано, что для однозначности совместимого с физ. смыслом задачи решения одномерного ур-ния диффузии $dC/dt = (d/dx)\ [D(dC/dx)]$ (Boltzmann L., Ann. Phys. (Leipzig), 1894, **53**, 959), используемого для эксперим. определения функции $D = D(C)$ (Matano C., Japan. J. Phys., 1933, **8**, 109; Rhines F. N., Mehl R. F., Trans. Amer. Inst. Mech. Engrs, 1938, **128**, 185), достаточно потребовать выполнения условий $\lambda \to +\infty$, $dC/d\lambda \to -0$, $d^2C/d\lambda^2 \to +0$ (вогнутость вверх) и $\lambda \to -\infty$, $dC/d\lambda \to -0$, $d^2C/d\lambda^2 \to -0$ (вогнутость вниз), где $\lambda = x/\sqrt{t}$. А. Алмазов

21895. **Явления взаимодействия ограниченных систем. II. Кацура, Кацурат** (有限の系の協力現象. 桂重俊，桂千代), Буссэйрон кэнкю, 1954, № 70, 22—24 (япон.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим 1956, 50147

21896. **Получение квантовомеханического волнового уравнения системы многих частиц из классической модели. Вейцель** (Ableitung der quantenmechanischen Wellengleichung des Mehrteilchensystems aus einem klassischen Modell. Weizel Walter), Z. Phys., 1954, **136**, № 5, 582—604 (нем.)

Волновое ур-ние системы частиц: $\Sigma_k (1/2m_k)(h/2\pi i\nabla_K - e_k \mu \cdot \mathbf{A}_k)^2 \psi + u\psi + h/2\pi i \cdot \partial\psi/\partial t = 0$ путем подстановки $\psi = \sqrt{\rho}\, \exp(2\pi i W/h)$ преобразуется к системе ур-ний $\partial\rho/\partial t + \Sigma_k (1/m_K)(\nabla_K \rho \{\nabla_K W - e_K \mu_0 \mathbf{A}_k\}) = 0$, $\partial W/\partial t + u + \Sigma_k (1/2m_K)(\nabla_k W - e_k \mu_0 \mathbf{A}_k)^2 - \Sigma_k (m_k/2) D_k^2 (\nabla_k \rho/\rho)^2 - \Sigma_k m_k D_k^2 \cdot [\nabla_k (\nabla_k \rho/\rho)] = 0$, где $D_k = h/4\pi m_k$. При использовании первого ур-ния второе ур-ние после ряда преобразований представляется в форме: $\partial(\rho \mathbf{B}_i)/\partial t + (\rho/m_i) \cdot \nabla_i U - (e_i \mu_0/m_i)\rho [\mathbf{B}_i \mathbf{H}_i] = \Sigma_k D_k (\nabla_k \rho \nabla_k)(D_i \nabla_i \rho/\rho) - \Sigma_k (\nabla_k \rho \mathbf{B}_k) \mathbf{B}_i$, где $\mathbf{B}_k = (1/m_k)\{\nabla_k W - e_k \mu_0 \mathbf{A}_k\}$. Это и первое из вышеприведенной системы ур-ния интерпретируются затем как ур-ние баланса импульса и ур-ние баланса числа частиц (ур-ние неразрывности) соответственно, причем $\mathbf{B}_k$ отождествляется со средней скоростью частицы. Ур-ния баланса импульса и чисел частиц находятся также независимо от рассмотрения движения системы частиц, подчиняющихся законам классич. механики, но находящихся в хаотически меняющемся во времени и пространстве внешнем поле (в духе представлений, развиваемых Бомом). О характере и величине этого поля, как утверждается, нельзя сделать каких-либо предположений. После отождествления постоянной $D_k = h/4\pi m_k$ с постоянной диффузии частицы k-го сорта $D_k = \tau_k \overline{v_k'^2}/\sigma$ и средней скорости частицы $\bar{v}_k$ с величиной $\mathbf{B}_k$, определенной выше, найденные ур-ния балансов переходят в ранее полученные из волнового ур-ния. Затем рассмотрена обратная задача — восстановление волнового ур-ния системы частиц по ур-ниям баланса. Д. Гречухин

АТОМНОЕ ЯДРО

Редактор *Г. А. Соколик*

21897. **Возбужденные уровни деформированных ядер. Марти** (Les niveaux excités des noyaux déformes. Marty N.), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 7, 521-525 (франц.; рез. англ.)

Краткий обзор условий существования и свойств (энергий и спинов) возбужденных уровней, связанных с коллективными вращательными движениями в четно-четных ядрах и ядрах с нечетным A. Отмечаются случаи $E1$-переходов в сильно деформированных ядрах. Излагаются результаты работ, рассматривающих эти переходы (так же, как и свойства других возбужденных уровней) в связи с изменениями одночастичных уровней в результате сильной связи индивидуальных частиц с деформацией поверхности ядра. Рассмотрены схемы распада U^{230}, U^{232}, Th^{226}, Th^{228}, Th^{230}. И. Л.

21898. **Распределение нейтронов и протонов в тяжелых ядрах. Восс, Вильсон** (Neutron and proton distributions in heavy nuclei. Voss R. G. P., Wilson R.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 3, 1056—1057 (англ.)

Рассматриваются результаты по неупругому рассеянию протонов 140 *Мэв* и нейтронов 134 *Мэв*. Исходя из оптич. модели ядра, вычисляются радиусы R_n и R_p в случае распределения прямоугольной формы и параметр a, характеризующий размытость границы ядра, для Pb, Cd, Cu, Al и C. В случае Pb и Cd полученные значения согласуются с предположением о различных радиусах распределения нейтронов и протонов. В. С.

21899. **Энергетические уровни Pu^{239}, возбуждаемые при β-распаде Np^{239}. Холлендер, Смит, Михелич** (Energy levels of Pu^{239} populated by the beta decay of Np^{239}. Hollander J. M., Smith W. G., Mihelich J. W.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 3, 740—746 (англ.)

С помощью трех 2π-спектрографов с постоянными магнитами и с фотографич. регистрацией производилось одновременное исследование спектров конверсионных электронов, излучаемых при β-распаде Np^{239} с $T_{1/2}$ 2,3 дня. Наблюдались следующие переходы (энергия в *кэв*): 44,64 ($M1 + E2$); 49,40($M1 + E2$); 57,25, ($E2$); 61,4 ($E1$); 67,82 ($E2$); 106,1 ($E1$); 106,4; 181,8; 209,9 ($M1$); 226,4; 228,4 ($M1$); 254,6; 273,1;

277,7 ($M1$); 285,6, 316,1 и 334,5. Исследовались также γ,γ-совпадения. Полученные результаты позволили построить исправленную схему уровней Pu^{239}. Данные по энергии и интенсивности обсуждаются с точки зрения объединенной модели ядра Бора-Моттельсона. Резюме автора

21900. **Экспериментальное исследование возмущения атомной оболочки при β-распаде и электронном захвате. Шарпак** (L'étude expérimentale de la perturbation apportée au cortège atomique par la désintégration β et la capture électronique. Charpak Georges), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 7, 567—572 (франц.; рез. англ.)

Анализируются эксперим. данные, полученные автором и другими исследователями при изучении автоионизации вследствие β-распада и K-захвата. Теория правильно предсказывает порядок величины эффекта автоионизации и автовозбуждения. Трудно объяснить спектр электронов выше 5 *кэв* для P^{32}. Эти электроны обнаруживаются по совпадениям с β-частицами P^{32} в 5 случаях из 1000. Рассматривается схема распада Na^{22}. Б. П.

21901. **Распад Ge^{68}. Крейсман, Рефусс, Истердей** (Disintegration of Ge^{68}. Grasemann Bernd, Rehfuss D. E., Fasterday H. T.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 5, 1344—1346 (англ.)

Изотоп Ge^{68} получался в р-ции Zn^{66} (α, $2n$) Ge^{68} при бомбардировке мишени α-частицами с энергией 37 *Мэв*. $T_{1/2}$ Ge^{68} определялся сравнением с активностью эталонного источника Co^{60} в течение более 300 дней и был найден равным 275 ± 20 дней. Спектр позитронов дочернего изотопа Ga^{68} измерен с помощью магнитного спектрометра; были выделены две позитронные группы Ga^{68} с граничными энергиями 1,94 ± 0,05 *Мэв* и 0,92 *Мэв*. Спектр γ-излучения образца, измеренный сцинтилляционным счетчиком с кристаллом NaJ, содержал две γ-линии с энергией 0,51 и 1,02 *Мэв*. Полученные результаты находятся в согласии в пределах ошибок с тем, что распад Ge^{68} происходит только путем захвата. Обсуждается схема распада $Ge^{68} \rightarrow Ga^{68}$. О. Брилль

21902. **Угловая корреляция между последовательно испускаемыми конверсионными электронами Br^{80}. Брейтенбергер** (Angular correlations between successive conversion electrons in ^{80}Br. Breitenberger E.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 6, 453-463. (англ.)

Исследована угловая корреляция последовательно испускаемых K-конверсионных электронов (34,6 и 22,8 *кэв*) изомера Br_{35}^{80} ($T_{1/2}$ 4,4 часа). Измерения выполнены при помощи антраценовых люминесцентных спектрометров. Вид функции корреляции согласуется с переходом $M3/E1$ и исключает возможность переходов $M3/(M1+E2)$. Оболочечная теория ядра не в состоянии объяснить изомерный уровень со спином (5—). Резюме автора

21903. **Схема распада Br^{82}. Уодделл, Дженсен** (Decay scheme of Br^{82}. Waddell R. C., Jensen E. N.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 3, 816—823 (англ.)

С помощью спектрометра с промежуточным изображением и люминесцентного спектрометра изучался распад Br^{82}. Обнаружены одна β- и восемь γ-линий. Определены их энергии, относительные интенсивности и коэфф. внутренней конверсии. Все группы γ-лучей, найденные ранее при распаде Rb^{82} с $T_{1/2}$ 6,3 часа, наблюдались в распаде Br^{82}. Предлагается схема уровней Br^{82} и Kr^{82}. А. Фатеев

21904. **Излучения Sb^{122}. Фаррелли, Корте, Бенцер, Лисхаут, У** (Radiations from Sb^{122}. Farrelly B., Koerts L., Benczer N., Lieshout R. van, Wu C. S.), Phys, Rev., 1955, **99**, № 5, 1440—1445 (англ.)

С помощью магнитного β-спектрометра, люминесцентного спектрометра на совпадениях и спектрометра с пропорциональным счетчиком вновь исследованы излучения Sb^{122}. Установлено наличие трех групп β-частиц с граничными энергиями 1970 ± 5; 1400 ± ± 10 и 740 ± 20 *кэв*. Графики Кюри показывают, что спектр группы β-частиц 1970 ± 5 *кэв* имеет α-форму, а спектры двух других групп имеют разрешенную форму. Найдено, что при распаде Sb^{122} испускаются γ-лучи 566 ± 4; 686 ± 4; 1137 ± 6 и 1260 ± 6 *кэв*. Отношение числа K-распадов, приводящих к образованию ядра Sb^{122} в возбужденном состоянии к числу K-распадов, в результате которых ядро Sb^{122} образуется в основном состоянии, найдено равным 1 : 2,1. Предлагается схема распада Sb^{122}. Резюме авторов

21905. **Распад изотопов Sb^{127} и Sb^{129}. Дей, Войт** (Decay of Sb^{127} and Sb^{129}. Day M. C., Jr, Voigt A.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 6, 1784—1786 (англ.)

Исследовался распад изотопов Sb^{127} и Sb^{129}, полученных в результате р-ций Te (γ, p) на синхротроне (E 70 *Мэв*). При распаде Sb^{127} с $T_{1/2}$ 93 часа найдены три β-перехода с максим. энергиями E_β 1,57 ± 0,03 (30%); 1,11 ± 0,03 (20%) и 0,86 ± 0,02 (50%) *Мэв*. В спектре γ-излучения, сопровождающего β-распад, найдены γ-кванты с E 0,058 ± 0,010; 0,185 ± 0,008; 0,240 ± 0,003; 0,417 ± 0,008; 0,456 ± 0,004; 0,563 ± 0,005; 0,674 ± 0,005 и 0,764 ± 0,010 *Мэв*, из которых γ-кванты 0,674 и 0,456 *Мэв* сопровождают 2-й и 3-й β-переходы соответственно. В спектре Sb^{129} обнаружено несколько групп электронов, из которых определена энергия только наиболее резкой (1,87 ± 0,05) *Мэв*. Распад сопровождается γ-излучением с $E_\gamma = 0,165 \pm 0,005$, 0,308 ± 0,004; 0,534 ± 0,003 и 0,788 ± 0,005 *Мэв*. Значение $\lg ft = 8,1$ допускает переход между основным состоянием Sb^{127} ($g_{7/2}$) и изомерным уровнем Te^{127} ($h_{11/2}$, $T_{1/2} = 113$ дней). А. Миллер

21906. **Распад изомеров Ce^{139}. Кетелл, Томас, Брози** (Decay of the cerium 139 isomers. Ketelle B. H., Thomas H., Brosi A. R.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 1, 190—195 (англ.)

140-дневная активность Ce^{139} в основном состоянии была получена с помощью (p, n)-р-ции на La^{139} и (n,γ)-р-ции на Ba^{139}. Распад Ce^{139} в основном состоянии исследован при помощи сцинтилляционного спектрометра с телесным углом 4π. Показано, что K захват на основной уровень La^{139} составляет < 1% всех захватов. Измерена вероятность всех переходов, ведущих на уровень 166 *кэв*. 73% всех переходов на уровень 166 *кэв* связаны с K-захватом. Энергия K-захвата на этот уровень равна 104 ± 6 *кэв*. Ce^{139} содержит 81 нейтрон (незаполненная оболочка); отсюда следует, что разница энергий уровней $h_{11/2}$ и $d_{3/2}$ не велика, что дает возможность измерить $T_{1/2}$ перехода между уровнями. С помощью экстраполяции графика зависимости энергий перехода изомерных состояний изотопов с $N = 81$: Te^{133}, Xe^{135} и Ba^{137}, от Z было показано, что $h_{11/2}$ на 800 *кэв* выше $d_{3/2}$. Найден изомерный уровень Ce^{139} с $E = 740 \pm 5$ *кэв* и $T_{1/2} = 55 \pm 3$ сек. Вычислен коэфф. конверсии для этого перехода. Обсуждалась схема распада Ce^{139}. Резюме авторов

21907. **Интенсивность K и L рентгеновского излучения, сопровождающего распад Cs^{131}. Финк, Робинсон** (K and L X-ray intensities in cesium-131 decay. Fink Richard W., Robinson Berol L.), Phys. Rev., 1955, 98, № 5, 1293—1296 (англ.)

Приводятся результаты измерения относительной интенсивности K- и L-рентгеновского излучения, испускаемого после захвата орбитальных электронов в Cs^{131}. Найдены следы Cs^{132} и Cs^{136} с $T_{1/2}$ 6,2 и 13,6 дня

соответственно. Наблюденная ранее аномалия в форме спектра внутреннего тормозного излучения Cs^{131}; аналогичные аномалии были наблюдены и в других случаях. Для того чтобы объяснить эти аномалии, ограничиваясь только захватом *p*-электронов, следует предположить, что захват с $_{II}$-подоболочки сопровождается значительно бо́льшим излучением, чем захват с L_I-подоболочки и что, кроме того, вероятность захвата с излучением с L_{II} -подоболочки увеличивается с увеличением *Z* значительно сильнее, чем захват с излучением с L_I-подоболочки. В. Х.

21908. **Конверсионные спектры Hg^{195} и Hg^{193} в области больших энергий. Бруннер, Хальтер, Лейзи** (Die Konversionsspektren hoher Energie von Hg^{195} ind Hg^{193}. Bruner J. Halter J., Leisi H. J.), Helv. phys. acta, 1956, **29**, № 3, 238—240 (нем.)

С целью установления схем распада Hg^{195} и Hg^{193} измерены энергии 19 конверсионных линий в Hg^{195} и 41 линии в Hg^{193}. Все эти линии отнесены к 10 -переходам в Au^{195} и к 22 переходам в Au^{193}. Измерения интенсивностей проведены на спектрографе с постоянным магнитом. Энергии линий вычисляются с помощью спектрометра с двойной фокусировкой. В ряде случаев линии Au^{195} не классифицируются вследствие примеси 9,5-часовой активности к распадам с $T_{1/2}$ 40 час. А. Миллер

21909. **Ориентирование ядер при низкой температуре. Применения. Халбан** (L'orientation nucléaire à basse température et ses applications. Halban H.), J., phys. et radium, 1955, **16**, № 7, 609—614 (франц.)

Обзорная статья. И. В.

21910. **Трансурановые элементы. Лаврухина А. К.**, Природа, 1955, № 12, 13—20

Популярная статья. Г. С.

21911. **(γ, α)-Процессы на тяжелых ядрах. Эрдёш, Йордан, Штолль** (γ,α-prozesse an schweren Kernen. Erdös P., Jordan P., Stoll P.), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 4, 322—323 (нем.)

Для исследования вероятности испускания различных частиц из возбужденных ядер представляет интерес определить интегральные сечения р-ций (γ, α). Измерены сечения р-ции (γ, α) на Cl, Ag и Sb при облучении их на бетатроне (31,5 *Мэв*). Получены следующие значения (в *Мэв·мбарн*). $\sigma[Cl^{35}(\gamma,\alpha)P^{31}] = 13 \pm 3$, $\sigma[Ag^{109}(\gamma,\alpha)Rh^{105}] = 0,2 \pm 0,05$, $\sigma[Sb^{121}(\gamma,\alpha)In^{117}] = 0,4 \pm 0,2$. Химически выделена активность с $T_{1/2}$ 41 ± 4 час, приписанная Rh^{105}. В. С.

21912. **Фотоделение U^{238}. Кац, Кавана, Камерон, Бейли, Спинкс** (Photofission of U^{238}. Katz L., Kavanagh T. M., Cameron A. G. W., Bailey E. C., Spinks J. W. T.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 98—106 (англ.)

Методом радиохим. анализа исследован выход продуктов фотоделения U^{238} для 12 значений *A* для максим. энергий тормозного излучения $E_{\gamma\,гр}$ до 24 *Мэв*. Плавная кривая выходов масс симметрична относительно $A = 117,5$, что соответствует испусканию в среднем трех нейтронов на один акт деления. Найдены изотопы As^{77}, Br^{83}, Sr^{89}, Zr^{97}, Mo^{99}, Ru^{103}, Ru^{105}, Ag^{111}, Cd^{115}, Cd^{115m}, Cs^{138}, Ba^{139}, Ce^{143} с $T_{1/2}$ 39 час., 2,4 часа 54 дня, 17 час., 67 час., 40 дня, 4,5 часа, 7,5 дня, 54 часа, 43 дня, 30 мин., 85 мин., 33 часа соответственно. Найдено максим. сечение фотоотделения, равное 125 *мбарн* при 14 *Мэв*. Е. М.

21913. **О простой теории реакции $Li^7(\gamma, H^3)He^4$. Чиж В.**, Бюл. Польской АН Отд. III, 1955, **3**, № 7, 363—365; Bull. Acad. polon. Sci., 1955, **3**, № 7, 365—368 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 16079.

21914. **Фотонейтронный выход Pb^{208}. Прентис, Мак-Нилл** (The photoneutron yields from ^{208}Pb. Prentice J. D., McNeill K. G.), Philos. Mag., 1956, **1**, № 4, 373—374 (англ.)

Исследовался относительный выход фотонейтронов из Pb^{208} и естественного свинца под действием тормозного излучения с максим. энергией 22 *Мэв*. Полученное значение отношения выходов фотонейтронов в Pb^{208} и Pb оказалось равным $Y_{Pb^{208}}/Y_{Pb} = 1,15 \pm 0,24$. Отношения выхода Pb^{207*} в изомерном состоянии к выходу Pb^{207} в результате (γ, *n*)-р-ции оказывается равным $Y_{207^*}/Y_{207} = 0,025$. Показано, что из 1000 случаев испускания фотонейтронов, вызванных рентгеновским излучением, 25 ведут в изомерное состояние Pb^{207} с $T_{1/2}$ 0,8 сек. Р. Ф.

21915. **Случай деления ядра урана на четыре осколка сравнимых масс. Иванов Ю. С.**, Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 1, 40—43

При просмотре наполненных ураном фотопластинок, облученных в пучке фотонов синхротрона Физического института АН СССР (при максим. энергии 150 *Мэв*), был обнаружен один случай деления на четыре осколка сравнимых масс. Показано, что данный случай является случаем фотоделения на четыре тяжелых осколка. Массы и энергии осколков были найдены решением системы восьми ур-ний: трех для сохранения импульса и полной массы, четырех, связывающих скорость, массу и пробег для каждого осколка, и ур-ния, учитывающего число -частиц на пути одного из осколков. Решение последнего ур-ния дало массу этого осколка. В таблице приведены полученные значения массовых чисел, скоростей и кинетич. энергии осколков. Вероятность того, что описанный случай обязан своим происхождением фотонейтрону или медленному нейтрону, пренебрежимо мала. Б. Е.

21916. **Зависимость выхода осколков деления от энергии бомбардирующих протонов для природного урана и U^{235}. Джонс, Тимник, Пейлер, Хандли** (Bombardment energy and fission product yield pattern for protons on natural uranium and U^{235}. Jones W. H., Timnick A., Paehler J. H., Handley T. H.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 184—187 (англ.)

Исследовался выход осколков деления для образцов природного урана и U^{235} в зависимости от энергии бомбардирующих протонов в интервале 12—20 *Мэв*. Выделение и определение относительных выходов осколков (As^{77}, Y^{91}, Mo^{99}, Ru^{103}, Ag^{111}, Cd^{115}, Sn^{125}, Ba^{140}, Nd^{147}, Sm^{153}) производилось методами радиохимии. Выход остальных продуктов деления определялся относительно выхода Mo. В ряде случаев проявлялись смешанные $T_{1/2}$ [(Ru^{103} (40 дней); Ru^{106} (365 дней)] [Cd^{115} (54 час.); Cd^{115} (43 дня)]; [Sn^{121} (27 час.), Sn^{123} (130 дней); Sn^{125} (10 дней)]. Найдено, что с увеличением энергии бомбардирующих протонов вероятность симметричного деления возрастает. А. Ф.

21917. **Ядерные реакции при бомбардировке Al ионами N. Уэбб, Рейнольдс, Цуккер** (Nitrogen-induced nuclear reactions in aluminum. Webb W. H., Reynolds H. L., Zucker A.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 3, 749—752 (англ.)

Сообщаются результаты опытов по бомбардировке алюминиевой фольги ионами азота с энергией 25,5 *Мэв*; были химически выделены и идентифицированы следующие радиоактивные продукты р-ции: C^{11}, N^{13}, F^{18}, Cl^{38}, Mg^{27}, K^{38}, P^{32}, Na^{24} и Si^{31} с $T_{1/2}$ 20,5 мин.; 10,1 мин.; 112 мин.; 38 мин.; 9,6 мин.; 7,6 мин.; 14 дней; 15 час.; 2,6 часа соответственно. Изотопы Cl^{34} и Cl^{38} с $T_{1/2}$ 33,2 мин. и 37,3 мин. не могут быть разделены химически. Изучались р-ции

$Al^{27}(N^{14}, N^{13})Al^{28}$, $Al^{27}(N^{14}, 3p)Cl^{38}$ и $Al^{27}(N^{14}, p\,2n)K^{38}$ в интервале E 19,5—25,5 *Мэв*. В этом энергетич. интервале сечение р-ции (N^{14}, $p\,2n$) примерно в 50 раз больше, чем сечение р-ции (N^{14}, $3p$), что находится в соответствии с результатами статистич. теории ядерных р-ций, идущих через промежуточное ядро. Приведены возможные наиболее энергетически выгодные р-ции на Al, идущие под действием N, приводящие к образованию найденных изотопов.

Резюме авторов

21918. Нижние возбужденные состояния ядра O^{18}. Бак, Хаф (States of low excitation in O^{18}. Bach D. R., Hough P. V. C.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 5, 1341—1344 (англ.)

Исследовались протонные и дейтронные группы из р-ций $O^{18}(d,d')$ и $O^{17}(d,p)$. Группа протонов р-ции $O^{17}(d,p)$, соответствующая $Q = 2{,}262 \pm 0{,}015$ *Мэв* и группа дейтронов р-ции O^{18} (d, d'), соответствующая $Q = -3{,}551 \pm 0{,}019$ *Мэв*, указывает на существование у ядра O^{18} состояния с энергией возбуждения $3{,}555 \pm \pm 0{,}013$ *Мэв*, ранее не известного. Подтверждено наличие у O^{18} уровня при $1{,}986 \pm 0{,}014$ *Мэв*. Б. Рыбаков

21919. Структура второго возбужденного уровня He^5 и Li^5. Базь А. И., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 3, 360—362

Делается попытка объяснить структуру второго возбужденного (16,7 *Мэв*) состояния ядер He^5 и Li^5. Этот уровень проявляется в р-ции $He^3(d,p)He^4$, где ему соответствует резонанс с неожиданно малой для такой высокой энергии возбуждения и такого легкого ядра шириной и в р-ции $He^3(d,\gamma)Li^5$. Показано, что наиболее естественно рассматривать этот уровень как состояние с конфигурацией $(1s)^3(1p)^2$. А. Б.

21920. О слабовозбужденных уровнях Be^8 и Li^7, образованных реакциями $Be^9(d, \alpha)^7Li^*Be^9(d, t)^8Be^*$. Юнг, Кюэр (Quelques indications sur les niveaux faiblement excités de ^8Be et ^7Li obtenus par les reactions $^9Be(d,\alpha)^7Li^*{}^9Be(d,t)^8Be^*$. Jung J. J., Cuer Pierre), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 7, 555—556 (франц.; рез. англ.)

С помощью ядерных эмульсий изучались конкурирующие р-ции $Be^9(d,\alpha)Li^{7*}\to\alpha+t$ и $Be^9(d,t)Be^{8*}\to 2\alpha$. Изучение непрерывного распределения позволяет уверенно отождествить переходы $\alpha + t$ с уровней 4,6 (узкий) и 6,6 *Мэв* (широкий) Li^7. Других состояний Li^7 не обнаружено. Обнаружен также максимум, соответствующий уровню 2,2 *Мэв* Be^8.

Резюме авторов

21921. Роль промежуточного ядра в реакциях, вызываемых дейтронами: C^{13} $(d, \alpha)B$ и C^{13} $(d, t)C^{12}$. Марион, Уибер (Compounds nucleus effects in deuteron reactions: $C^{13}(d,\alpha)Be^{11}$ and $C^{13}(d,t)C^{12}$. Marion Jerry B., Weber Gustav), Phys. Rev., 1956, **102**, № 5, 1355—1364 (англ.)

Исследовались р-ции $C^{13}(d,\alpha)B^{11}$ и $C^{13}(d,t)C^{12}$. В интервале энергии дейтронов 1—3 *Мэв* измерены кривые выхода α-частиц и тритонов под несколькими углами по отношению к пучку дейтронов. В р-ции $C^{13}(d,\alpha)B^{11}$ с образованием ядра B^{11} в основном состоянии обнаружено два отчетливых узких резонанса при энергии дейтронов 1,80 *Мэв* и 2,20 *Мэв*. Первый резонанс наблюдался и в р-ции C^{13} $(d, t)C^{12}$. Второй — только в р-ции (d, α), но при образовании ядра B^{11} как в основном, так и в первом возбужденном состояниях. Вид функции возбуждения р-ции $(d,\alpha$ указывает на интерференцию между резонансным и нерезонансным вкладами в сечение. Анализ этого интерференционного эффекта в случае для резонанса при 2,20 *Мэв* указывает на существенный вклад в образовании соответствующего уровня ядра N^{14} дейтронов с угловыми моментами 3 или даже 4. В. Сидоров

См. также: Элементарные частицы, атомное ядро 21931, 21932. Радиоактивные изотопы 22212—22222, 22224—22227, 22230

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

21922. О пригодности поправочного члена Вейцзекера на неоднородность. Берг, Уайлетс (On the validity of the Weizsäcker inhomogeneity correction term. Berg R., Wilets L.), Proc. Phys. Soc., 1955, A68, № 3, 229—239 (англ.)

Пригодность добавочного члена в ур-нии Томаса — Ферми (Т — Ф), учитывающего отклонение волновых функций частиц от плоских волн, исследована путем сравнения численных решений ур-ния с точными квантовомеханич. решениями в случае потенциала трехмерного изотропного осциллятора и потенциальной ступеньки в плоскости симметрии. Замечено, что вывод обобщенного ур-ния (Т — Ф), данный в работе (Weizsäcker C. F. von. Z. Phys., 1935, 96, 431), непригоден для частиц, дающих наибольший вклад в изменение плотности. Однако взятый с другим коэфф. член Вейцзекера $E_W = \varkappa_W (\nabla\rho)^2/\rho$ может быть использован для сглаживания плотности при быстрых изменениях потенциала. В случае осциллятора численное решение ур-ния Вейцзекера, характеризуемого коэфф. $\varkappa_W$, задает семейство решений, зависящее от параметра $\xi : \varkappa_W' = \xi\varkappa_W$ (причем число частиц N' и энергия E' связаны с N и E соотношениями $N' = \xi^{3/2}N$; $E' = \xi^2 E$). Сравнение значений энергии системы N частиц точного квантовомеханич. решения и решений ур-ний (Т — Ф) и Вейцзекера, полученных численным интегрированием показывает, что ур-ние (Т — Ф) дает для энергии значение меньше, а ур-ние Вейцзекера при $\xi = 1$ значительно больше, чем точное значение энергии; причем относительная ошибка в величине энергии ур-ния Вейцзекера с $\xi = 1$ на порядок больше ошибки простого ур-ния (Т — Ф). Использование члена Вейцзекера с $\xi = 1/8$ позволяет существенно улучшить результаты (Т — Ф) — приближения в случае осциллятора. Аналогичный расчет проведен для случая потенциальной ступеньки. Здесь замена $\varkappa_W$ на $\varkappa_W' = \xi k_W$ эквивалентна изменению масштаба длины $L' = \sqrt{\xi}\,L$ и энергии $\varepsilon_0' = \sqrt{\xi}\,\varepsilon_0$. Лучшее согласие с точным решением достигается при $\xi < 1$, причем величина ξ зависит от величины отношения η максим. импульса P к $P_0 = \sqrt{2mV_0}$ (V_0 — высота ступеньки). При больших значениях $\eta = p/p_0\xi \approx 0{,}5$ при малых $\eta\xi \sim 1$. Г. Соколик

21923. Ограничивает ли постоянная тонкой структуры порядковое число элементов? Фраунбергер (Begrenzt die Feinstrukturkonstante die Ordnungszahl der Elemente? Fraunberger Friedrich), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 11, 248 (нем.)

Автор пытается решить поставленный вопрос в рамках полуклассич. теории Бора — Зоммерфельда в предположении, что ядро есть точечный заряд. Предел величины Z автор находит из рассмотрения зависимости радиуса орбиты K-электрона от Z, получаемой в теории Зоммерфельда $r_k \sim Z^{-1}(1 - \alpha^2 Z^2)^{1/2}$; при $Z \geqslant 1/\alpha$ радиус становится мнимым, т. е. $Z_{(\text{пред.})} \leqslant 1/\alpha$. Указывается, что вышеприведенные соображения справедливы и для многоэлементных атомов. Д. Гречухин

21924. Мультипольные линии в первом спектре полония. Мрозовский (Multipole lines in the first spectrum of polonium. I. Mrozowski S.), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 8, 663 (англ.)

Произведен анализ результатов классификации спектра PoI, полученных ранее (РЖХим, 1956, 57184), и сделан вывод, что 3 неклассифицированные в указанной работе линии являются мультипольными. Линия 5940 A обусловлена переходом смешанного типа $^3P_1 \rightarrow {}^3P_2$ (магнитно-дипольный и электрическо-квадрупольный). Линия 4611 является интеркомбинационной линией смешанного типа и соответствует переходу $^1D_2 \leftarrow {}^3P_2$. Чистый магнитно-дипольный переход $^1S_0 \leftarrow {}^3P_1$ связывается с линией 3862 A. Определено положение уровня S_0 (42718 *см*$^{-1}$). Идентифицировано 2 высоких четных уровня с J = 1(53762 и 54471 *см*$^{-1}$).
Н. Яшин

21925. Измерение тонкой структуры (*n*-3) водорода радиочастотным методом. Лэмб, Сандерс (Fine structure of *n*-3 hydrogen by a radio-frequency method. Lamb W. E., Jr, Sanders T. M., Jr), Phys. Rev., 1956, **103**, № 2, 313—314 (англ.)

Предварительное сообщение о радиочастотных измерениях переходов $3^2S_{1/2} \leftrightarrow 3^2P_{1/2}$, $3^2S_{1/2} \leftrightarrow 3^2P_{3/2}$ и $3^2P_{3/2} \leftrightarrow$ $\leftrightarrow 3^2D_{5/2}$ атома H. Метод исследования базируется на изменении интенсивности излучения линии H_α в зависимости от перезаселения зеемановских уровней, вызываемого радиочастотным полем. Указывается, что эксперим. данные по тонкому расщеплению состояния $n = 3$ совпадают в пределах ошибки эксперимента (± 10 *Мгц*) с выводами квантовой электродинамики.
Н. Яшин

21926. Тонкая структура линий He+ 1640 и 4686 A. Герцберг (Die Feinstruktur der He+-Linien 1640 A und 4686 A. Herzberg G.), Z. Phys., 1956, **146**, № 3, 269—280 (нем.)

Исследована тонкая структура линий He+ 1640 и 4686 A. Возбуждение спектра осуществлялось в трубке с полым катодом, охлаждаемым жидким азотом. Измеренные расстояния между компонентами тонкой структуры этих линий в пределах ошибки измерения совпадают с величинами, вычисленными на основании квантовой электродинамики. Отмечается аномальное распределение интенсивности в компонентах тонкой структуры исследованных линий при низком давлении по сравнению с вычисленным на основании статистич. весов атомных уровней. При вычислении интенсивностей с учетом функции возбуждения и времен жизни соответствующих уровней вычисленное распределение находится в полуколич. согласии с измеренным. Получена оценка величины эффективного поперечника столкновений He+. Эта величина более чем в два раза превосходит величину, определяемую кинетич. теорией газов.
Ю. Донцов

21927. О влиянии некоторых факторов на измерение времени жизни резонансного уровня ртути 6^3P_1 магнитно-оптическим методом. Леннюйе (Sur l'influence de certains facteurs dans la mesure de la durée de vie moyenne du niveau de résonance 63P$_1$ du mercure par voie magnétooptique. Lennuier Robert), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 18, 2230—2232 (франц.)

Время жизни уровня ртути 6^3P_1 вычислялось по ф-ле Брейта по измеренной поляризации резонансного излучения в магнитном поле. Замечено уменьшение поляризации при увеличении давления в резонансной лампе, т. е. атомные столкновения вызывают изменение заселенности подуровней состояния. Природа и условия работы источника могут меняться в довольно широких пределах. Значение времени жизни τ, которое удалось получить по сумме измерений, равно $1{,}07 \cdot 10^{-7}$ сек.
З. Антоненко

21928. Применение магнитного резонанса к изучению эффекта Штарка на уровне 6^3P_1 атома ртути. Бламон, Броссель (Application de la résonance magnétique à l'étude de l'éffet Stark du niveau 6^3P_1 de l'atome de mercure. Blamont J. E., Brossel Jean), Colloq. A. M. P. E. R. E., mars 1956. Inst. Phys. Univ. Geneve, 1956, 40—43 (франц.)

В эффекте Зеемана для состояния 6^3P_1 Hg наблюдается один резонанс для двух переходов $m = 0 \rightarrow$ $\rightarrow m = +1$ и $m = 0 \rightarrow m = -1$. Наложение сильного электрич. поля, совпадающего по направлению с постоянным магнитным полем, вызывает раздвоение зеемановского резонанса, вызванное различным штарковским смещением для уровней $m = \pm 1$ и $m = 0$. Методом двойного резонанса (Brossel J., Kastler A., C. r. Acad. sci., 1949, 229, 1213; Brossel J., Ann. Phys., 1952, 7, 662) проверены теоретич. расчеты формы линий в зависимости от времени жизни уровня, интенсивности радиочастотного поля. Проверена также квадратичность эффекта в полях 40—70 *кэв/см*. На изотопе Hg^{200} подтверждены выводы теории относительно эффекта Штарка для четных изотопов.
З. Антоненко

21929. Эмиссионный спектр *K*-серии неона. Мур, Чоклин (The *K*-series emission spectrum of neon. Moore H. R., Chalklin F. C.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 8, 717—725 (англ.)

Исследование $K_{\alpha_1\alpha_2\beta_1}$-линий и сателлитов *K*-серии Ne проводилось на вакуумном рентгеновском спектрографе с кристаллом слюды, изогнутым по радиусу 50 *см*. Эмиссионный *K*-спектр Ne возбуждался с помощью безэлектродной разрядной кварцевой трубки длиной 20 *см* и прямоугольного сечения ($2 \times 0{,}5$ *см*^{2}). Источник возбуждения мощностью 135 *вт* работал при частоте 1,7 *Мгц* и напряжении 40 *кв*. Трубка соединялась со спектрографом через окошко, которое закрывалось фольгой из формвара (толщиной $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ *см*), покрытой слоем алюминия толщиной 10^{-5} *см*. Такое окошко пропускало $\sim$ 10% интенсивности рентгеновского излучения с длиной волны 15 кX. В качестве линий сравнения служили $L_{\alpha_1\alpha_2\beta_1}$-линии никелевого анода, который при съемке *K*-спектра Ne убирался в боковой отросток рентгеновской трубки. Микрофотометрирование *K*-спектра Ne и его последующий анализ позволили установить местоположение $K_{\alpha_1\alpha_2}$-линий (14,5847 кX), их ширину (0,85 *эв*) и расстояние между компонентами (2X), а также длину волны K_{β_1}-линии (14,430 кX) и двадцати сателлитов (14,278—14,539 кX). Идентификация последних проведена с помощью диаграммы Мозли.
Р. Баринский

21930. Графическое представление магнитных моментов атомов. Беляев (Графичко претстављање атомских магнетских момената. Бељајев Сергије) Гласник Хем. друштва, 1956, **21**, № 1, 1—8 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Полный магнитный момент атома $g\sqrt{J(J+1)}$ может быть графически выражен удлиненной в *g* раз гипотенузой треугольника с катетами *J* и $\sqrt{J}$. Это не вносит ничего нового в изучение магнитных особенностей атомов, но дает геометрич. представление моментов, участвующих в построении электронных оболочек.
З. Антоненко

21931. Сверхтонкая структура и ядерные моменты Kr^{85}. Расмуссен, Миддельбё (Hyperfeinstruktur und Kernmoment von Kr^{85}. Rasmussen Ebbe, Middelboe Victor), Z. Phys., 1955, **141**, № 1/2, 160—165 (нем.)

Методом оптич. атомной спектроскопии произведен анализ сверхтонкой структуры линий 7685, 8059 и 8508 A разделенных изотопов Kr^{85} и Kr^{83}. Изучение тонкой структуры Kr^{83} носило вспомогатель-

ный характер и было предпринято с целью расшифровки данных, полученных для Kr^{85}. Применяя правило интервалов и сравнивая величины расщеплений термов $2p_4$ и $1s_2$ (символика Пашена), сделано заключение, что спин ядра Kr^{85}, а также Kr^{83} равен $^9/_2$. Найдено отношение квадрупольных моментов этих ядер $Q(Kr^{85}) : Q(Kr^{83}) = 1{,}66 \pm 0{,}10$ и определено отношение магнитных моментов $\mu\ (Kr^{85}) : \mu\ (Kr^{83}) = 1{,}035 \pm 0{,}002$. Н. Яшин

21932. Сверхтонкая структура $Rb^{85,87}$ в $5P$ состоянии. Сеницкий, Раби (Hyperfine structure of Rb ^{85,87} in the 5 P state. Senitzky B., Rabi I. I.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 2, 315—321 (англ.)

Методом резонанса в атомном пучке исследовалась сверхтонкая структура $5P$ возбужденного состояния изотопов Rb^{85} и Rb^{87}. Для Rb^{85} наблюдались резонансы при $65{,}0 \pm 0{,}75$, $120{,}8 \pm 1{,}5$ и 362 ± 3; для Rb^{87} — при 265 ± 3 *Мгц*. Определены постоянные a — магнитного (дипольного) и b — электрич. (квадрупольного) взаимодействий ядра с электронной оболочкой. Для Rb^{85} (в *Мгц*) $a(5P_{3/2}) = 25{,}3 \pm 0{,}2$, $b(5P_{3/2}) = 24{,}4 \pm 1{,}3$, $a(5P_{1/2}) = 120{,}7 \pm 1$; для Rb^{87} $a(5P_{3/2}) = 85{,}8 \pm 0{,}7$, $b(5P_{3/2}) = 11{,}8 \pm 0{,}6$ и $a(5P_{1/2}) = 409 \pm 4$. Квадрупольный момент ядра подсчитывался по ф-ле $Q = (\mu_I \mu_0/e^2) \cdot [(L+1)(2L+3) / IJ(J+1)] (F/R)(b/a)$, где F и R — релятивистские поправки. Получено $Q(Rb^{85}) = (0{,}27 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}; $Q(Rb^{87}) = (0{,}13 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}. С поправкой Штернхаймера $Q(Rb^{85}) = (0{,}24 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}, $Q(Rb^{87}) = (0{,}12 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}. Н. Яшин

21933 К. Магнитные моменты K^{39}, K^{41}, Y^{89}, Ag^{107} и Ag^{109}. Дис. Брин (Die magnetischen Momente von K^{39}, K^{41}, Y^{89}, Ag^{107}, und Ag^{109}. Brun Ernst. Zürich, Truninger, Urania, 1954, 31 S., ill.) (нем.)

См. также: Расчет многоэлектронных систем 21896. Экспериментальные исследования возмущения атомной оболочки при β-распаде и электронном захвате 21900.

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редактор *М. Е. Дяткина*

21934. Интегралы кулоновского отталкивания (*pp*/*pp*) и прочность связи атома в заданном валентном состоянии. Паолони (Coulomb repulsion integrals (*pp*/*pp*) and bonding power of an atom in a given valence state. Paoloni L.), Nuovo cimento, 1956, **4**, № 2, 410—417 (англ.; рез. итал.)

Полуэмпирический метод расчета интегралов кулоновского отталкивания p-электронов (*pp*/*pp*) в атоме углерода, предложенный ранее РЖХим, 1954, 12388, 1955, 83) обобщается на случай всех атомов периодов Be—F и Mg—Cl. Для валентных чистых p-состояний атомов периода Be—F найдено эмпирич. соотношение $(pp/pp) = 3{,}29\ Z\ (\pm 3\%)$, а для атомов периода Mg—Cl $(pp/pp) = 1{,}79\ Z\ (\pm 4\%)$. Z — эффективный заряд ядра свободного атома, определяемый по правилам Слейтера. Для гибридных sp-состояний значения (*pp*/*pp*) у атомов периода Be — F совпадают с соответствующими значениями для чистых p-состояний, а у атомов периода Mg — Cl это не имеет места. Для атомов периода Be — F эмпирич. значения интегралов (*pp*/*pp*) получаются из соответствующих теоретич. значений интегралов, (*pp*/*pp*), вычисленных для эффективных зарядов ядер свободных атомов Z, если заменить Z на $Z^* = 0{,}62\ Z$. Поэтому полуэмпирич. метод Паризера и Парра эквивалентен учету дополнительного экранирования ядер σ-электронами. Из рассмотрения энергии, необходимой для перевода атомов в соответствующие валентные состояния, получено выражение для прочности связи атома в данном валентном состоянии. Дано объяснение поведению атомов O, N, S и P в изовалентных гибридных состояниях. Т. Ребане

21935. Расчет вспомогательных функций в теории молекул. Чжэнь Дянь-Цзы (Evaluation of auxiliary functions in molecular theory. Chem Tien Chi), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1268—1269 (англ.)

Предлагается новый способ вычисления вспомогательных функций $B_n\ (x)$ (РЖХим, 1956, 67607). Т. Ребане

21936. Квантово-механический расчет энергии связи в молекуле азота. Брюхнер (Quantum-mechanical calculation of the bond energy of the nitrogen molecule. Brüchner Hans-Joachim), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 367 (англ.)

Рассчитана энергия связи основного состояния молекулы N_2 2 независимыми приближенными методами. 1). Предполагается, что 6 $2p$-электронов полностью используются для образования 3 ковалентных связей между атомами N; используются слейтеровские атомные орбиты; эффективный заряд является вариационным параметром. Учтено наложение стандартной структуры с тремя связями $N_2\ (\sigma_a - \sigma_b;\ x_a - x_b;\ y_a - y_b)$ и 4 других линейно независимых структур с тремя связями $(\sigma_a - x_b;\ x_a - y_b;\ y_a - \sigma_b)$ ($x_{a,b}$ и $y_{a,b}$ обозначают $2p$-слейтеровские АО, направленные вдоль осей x и y атомов a и b соответственно). Предел диссоциации по рассчитанной потенциальной кривой соответствует 2 изолированным атомам N в их основном состоянии S. Найдено (в скобках опыт): $D_0(N_2) = 9{,}85_0\ (9{,}764)$ *эв* и $D_e(N_2) = 9{,}97_9\ (9{,}902)$ *эв*; $r_e = 1{,}115_0\ (1{,}0976)$ *A*; $B_e = 1{,}935_7\ (1{,}9987)$ *см*$^{-1}$, $\omega_e = 2080{,}4_5\ (2357{,}8_4)$ *см*$^{-1}$ и $x_e\omega_e = 13{,}44_1\ (14{,}06)$ *см*$^{-1}$. 2) Расчет электростатич. сил (РЖХим, 1956, 38631) был применен ко всем 14 электронам N_2. Для определения энергии связи подсчитывалась величина соответствующей площади на графике зависимости силы, действующей на один атом N вдоль оси молекулы от r. Учет наложения структур понижает энергию и уменьшает длину связи только на 0,48 *эв* и 0,06 А, что указывает на хорошее приближение, получаемое из силовой кривой для равновесного расстояния. Так как рассматриваемая гипотетич. молекула диссоциирует на 2 атома N в V_3 валентном состоянии s^2p^3, то энергия каждого атома на 1 *эв* выше энергии основного состояния ^4S. Поэтому площадь силовой кривой должна быть уменьшена на 2 *эв*, чтобы дать истинное значение $D(N_2)$. Каждая из добавочных 4 орбит со спаренными электронами была построена из соответственно гибридизированных слейтеровских АО так, чтобы достигнуть межатомной ортогональности между 2 остовами и между 2 неподеленными парами. Это приближение равносильно пренебрежению интегралами неортогональности $(1s_a,\ 2s_b)$, $(1s_a,\ 2p\sigma_b)$ и $(2s_a,\ 2p\sigma_b)$. Однако полная ортогонализация всех 7 орбит со спаренными электронами приводит к чистой разрыхляющей силе, что автор считает основной трудностью для аналогичного рассмотрения sp-гибридизации неподеленной пары и σ-связи. Вычисленные этим методом значения $D_e(N_2)$ и r_e равны $9{,}88_8$ *эв* и 1,27А. Е. Шусторович

21937. Справедливость предположения о парных взаимодействиях в молекулярной физике. I. Мак-Гиннис, Джансен (Validity of the assumption of two-body interactions in molecular physics. I. McGinnies Rosemary T., Jansen Laurens), Phys. Rev., 1956, **101**, № 4, 1301—1306 (англ.)

Вычисляется энергия взаимодействия между тремя одинаковыми атомами А, В и С во втором приближении теории возмущений для атомов Н с одинаковыми спинами электронов и атомов Не. Атомы А и В расположены значительно ближе один к другому, чем к атому С. Учитываются перестановки электронов между атомами А и В. Волновая функция системы имеет вид:

$$\Psi = 1/\sqrt{2(1-\Delta^2)}\,[S_{A_1}S_{B_2} - S_{A_2}S_{B_1}]\,S_{C_3}\alpha_1\alpha_2 \begin{Bmatrix}\alpha_3\\ \beta_3\end{Bmatrix},$$

где Δ — интеграл перекрывания, а S_{A_1} — $1s$-орбита первого электрона у ядра А. Оператор возмущения имеет вид: $H'_{ABC} = H'_{AB} + H'_{BC} + H'_{AC}$, где H'_{AC} — взаимодействие электрона S_A и ядра A с электроном S_C и ядром С. Первое приближение дает отталкивание А и В и малое взаимодействие А и В с С. Энергия второго приближения имеет вид: $W''_{ABC} = W''_{AB} + W''_{(AB)C}$, где $W''_{(AB)C}$ взаимодействие С с парой АВ. В случае аддитивности энергия взаимодействия должна быть: $W''_{ABC} = W_{AB}^0 + W_{BC}^0 + W_{AC}^0$. Отклонение от аддитивности выражается через $\Delta W_{ABC} = W_{(AB)C}^0 - W_{AC}^0 - W_{BC}^0$. Это значит, что оператор возмущения имеет вид: $H_{(AB)C} = H'_{AC} + H'_{BC}$. Во втором приближении энергия взаимодействия $W'' = \Sigma_{k\neq 0} H_{0k}H_{k0}/(E_0 - E_k) = -\Sigma H_{0k}H_{k0}/2\overline{E} = -(H^2)_{00}/2\overline{E}$, т. к. $H_{00} = 0$, а $\overline{E}$ — соответственно определенная средняя энергия. Если ограничиться диполь-дипольным взаимодействием, энергия во втором приближении равна: $2\overline{E}W'' = -e^4/a_0^2(1-\Delta^2)\cdot\{1/\rho_{AC}^6[6 - {}^1/_4\rho_{AB}^2\Delta^2(1+3\sin^2\alpha) - I_3\Delta/a_0^2(1+3\sin^2\alpha) - I_2\Delta/a_0^2(2+3\cos^2\alpha)] + 1/\rho_{BC}^6[6 - {}^1/_4\rho_{AB}^2\Delta^2(1+3\sin^2\cdot(\alpha-\theta) - F_3\Delta/a_0^2(1+3\sin^2(\alpha-\theta)) - I_2\Delta/a_0^2(2+3\cos^2\cdot(\alpha-\theta)] - \rho_{AB}^2\Delta^2/2\rho_{AC}^3\rho_{BC}^3[2\sin^2\theta - \cos^2\theta - 3\cos\theta\sin\alpha\sin(\alpha-\theta)]\}$, причем $\theta = \angle ABC$, $\angle BAC = \pi/2 - \alpha$ и $\rho = R/a_0$. Аддитивная энергия должна была бы быть — $6e^4/2\overline{E}a_0^2(1/\rho_{AC}^6 + 1/\rho_{BC}^6)$. Тогда $W'' = W_0''/(1-\Delta^2) + W$ (обм.) где обменный член W (обм.) возникает вследствие учета тождественности электронов. Относительное отклонение от аддитивности состоит из $\Delta^2/(1-\Delta^2)$ и «обменного» члена W (обм.)/W_0''. Первый член всегда положителен и увеличивает отталкивание по сравнению с аддитивными силами. Приводится график зависимости относительного отклонения, как функции от ρ_{AB} и ρ_{AC}. Аналогичные вычисления проведены для трех атомов гелия с волновой функцией: $\Psi_0 = 1/\sqrt{4!}\cdot[1/(1-\Delta^2)]\,\Psi_{AB}(1,2,3,4)\,\Psi_c(5,6)$ с s = атомными орбитами и эффективным зарядом 27/16. Общий ход зависимости относительной неаддитивности от ρ_{AB} такой же, как и в случае атомов Н: прохождение через минимум и стремление к нулю при ρ_{AB}, $\rho_{AC} \to \infty$. Для сравнения было вычислено дипольное взаимодействие трех атомов гелия. Это взаимодействие значительно меньше, чем неаддитивный вклад вследствие тождественности электронов. Энергия возмущения во втором приближении меньше, чем вычисленная в приближении аддитивности. Однако она больше, чем энергия взаимодействия без учета перекрывания облаков. Е. Никитин

21938. О методе расчета индексов связи. Самюэль (Sur une méthode de calcul des indices de liaison. Samuel Isaac), C. r. Acad. Sci., 1955, **240**, № 21, 2075—2076 (франц.)

В ЛКАО МО порядок связи между атомами r и s определяется ф-лами $p_{rs} = \Sigma_{j=1}^{m}(\partial\varepsilon_j/\partial\beta_{rs})_{P=0}$; $\partial\varepsilon_j/\partial\beta_{rs} = -(\partial F/\partial\beta_{rs})/(\partial F/\partial\varepsilon)_{\varepsilon=\varepsilon j}$, где $F = 0$ — вековое ур-ние молекулы (1). Если обозначить резонансный интеграл $\beta_{rs} = \lambda$, (1) без связи $r - s - F_\lambda$, (1) без атомов r и $s - F_{rs}$, то, разбивая (1) исходной молекулы на три члена $F = A + B\lambda + C\lambda^2$, имеем $A = F\lambda$, $C = -F_{rs}$, откуда $\partial F/\partial\lambda = B + 2C\lambda = (F - F_\lambda)/\lambda - F_{rs}\lambda$, откуда $\partial E_j/\partial\beta_{rs} = (\partial F/\partial\lambda)/(\partial F/\partial y)_{y=yj}$, где $y = \alpha - E$. Н. Гамбарян

21939. Расчет характеристических величин молекулы, исходя из частных производных векового уравнения. Самюэль (Calcul des grandeurs caractéristiques d'une molécule à partir des dérivées partielles de l'équation séculaire. Samuel Isaac), C. r. Acad. Sci., 1955, **241**, № 21, 1464—1467 (франц.)

Можно вычислить заряд атома q_r, его самополяризуемость π_{rr} и индекс связи prs, зная частные производные энергии ε молекулы по элементам ее векового ур-ния и вычисляя их значение при $\varepsilon = \varepsilon_j$, где ε_j — корни векового ур-ния $F(\cdots\alpha_r - \varepsilon,\ \alpha_s - \varepsilon,\ \beta_{rs}\cdots) = 0$. Обозначая через μ какой-либо из параметров α или β векового ур-ния и варьируя его, получаем новую молекулу M' с вековым ур-нием $F + dF = 0$. Ее уровни энергии $\varepsilon j + (\partial\varepsilon j/\partial\mu)\,d\mu$ определяются через уровни энергии исходной молекулы из условия $dF = (dF/\partial t\cdot\partial\varepsilon/\partial\mu) + (\partial F/\partial\mu)\,d\mu = 0$ при $\varepsilon = \varepsilon_j$, откуда $\partial\varepsilon/\partial\alpha_r^2 = -(\partial F/\partial\alpha_r)/(\partial F/\partial\varepsilon)$ и $\partial\varepsilon/\partial\beta_{rs} = -(\partial F/\partial\beta_{rs})/(\partial F/\partial\varepsilon)$. Вторую производную получаем, приравняв нулю $d^2F = 0$, при $\varepsilon = \varepsilon j$: $\partial^2\varepsilon/\partial\alpha_r^2 = -[\partial^2F/\partial\varepsilon^2(\partial\varepsilon/\partial\alpha_r)^2 + 2\partial^2F/\partial\varepsilon\partial\alpha_r \times (\partial\varepsilon/\partial\alpha_r)]/\partial F/\partial\varepsilon$. В случае дважды вырожденного уровня энергии εj, расщепляющегося под влиянием возмущения на два уровня ε'_j и ε''_j, условие $dF = 0$ при $\varepsilon = \varepsilon_j$ ничего не дает, так как производные $\partial F/\partial\varepsilon$ и $\partial F/\partial\mu$ равны каждая нулю. Выражение частных производных получают, приравнивая нулю d^2F и d^3F в виде $\partial\varepsilon'_j/\partial\alpha_r = 0$, $\partial\varepsilon''_j/\partial\alpha_r = -(2\partial^2F/\partial\varepsilon\partial\alpha_r)/(\partial^2F/\partial\varepsilon^2)$, $\partial^2\varepsilon_j/\partial\alpha_r^2 = -{}^2/_3[\partial^3F/\partial\varepsilon^3(\partial\varepsilon/\partial\alpha_r)^2 + (3\partial^3F/\partial\varepsilon^2\partial\alpha_r)(\partial\varepsilon/\partial\alpha_r)]/\partial^2F/\partial\varepsilon^2$, $\partial\varepsilon'_j + \partial\varepsilon''_j/\partial\beta_{rs} = -(2\partial^2F/\partial\varepsilon\partial\beta_{rs})/(\partial^2F/\partial\varepsilon^2)$. Применение полученных ф-л иллюстрируется на примере бензола. Н. Гамбарян

21940. Электронные состояния молекул с пятичленным кольцом. II. Расчет уровней энергии π-электронов методом самосогласованных молекулярных орбит. Нагахара (五員環化合物の電子状態について II. 永·原茂), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 64, 81—92 (япон.; рез. англ.)

Методом самосогласованных молекулярных орбит (Roothaan, Rev. Mod. Phys., 1951, **23**, 69) произведен расчет основного и двух низших возбужденных состояний гипотетич. молекулы, представляющей собой замкнутое кольцо из пяти атомов С. Четыре атома С дают в систему по одному, а один атом С — два π-электрона. Межатомные расстояния и валентные углы взяты из данных по диффракции электронов для циклопентадиена, фурана, пиррола и тиофена. Для расчета использованы атомные 2 p_z-функции по Слейтеру. Необходимые численные значения атомных интегралов заимствованы из литературы. Получены следующие значения энергии возбуждения в первое и второе электронное возбужденное состояние (в *эв*): 4,4 и 6,0. Это достаточно удовлетворительно совпадает с эксперим. данными по спектрам поглощения фурана, тиофена и пиррола. Т. Ребане

21941. К вопросу о взаимодействии электронов в методе электронного газа. Лабхарт (Zur Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung in der Elektronengasmethode. Labhart H.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 5, 1320—1329 (нем.; рез. англ.)

Предложен следующий метод учета взаимодействия π-электронов в «металлической» модели сопряженных

систем. Одноэлектронные волновые функции (φ_i) распадаются на произведение трех функций: $\xi(x)\cdot\eta(y)\zeta_i(z)$, где $\xi(x)$ и $\eta(y)$ — одинаковы для всех электронов и равны $\sqrt{2/L_x}\cos(\pi x/L_x)$ и $\sqrt{2/L_y}\sin(2\pi y/L_y)$ соответственно. L_x принято равным 2,80 А, L_y 3,50 А, z — координата вдоль связи, $\zeta_i(z)$ — решения одномерного ур-ния Шредингера $[-(\hbar^2/2m)(d^2/dz^2)+V_z(z)]\zeta=E_z\zeta$. Энергия системы N π-электронов описываемого антисимметризованным произведением функций φ_i с учетом спиновых функций есть сумма $J_{ik}+K_{ik}+E_x+E_y+E_z$; E_x+E_y — величина, общая для всех состояний, J_{ik} — кулоновский интеграл, K_{ik} — обменный интеграл для i-того и k-того электронов. Для вычисления V_z, J_{ik} и K_{ik} объем молекулы делится на куб. элементы с ребром d, равным 0,35 А. Положение каждого кубика характеризуется тремя индексами — α, β и γ. Интегралы J_{ik} и K_{ik} аппроксимируются суммами типа $J_{ik}=\Sigma_{\gamma_1\gamma_2}\zeta_i^{(2)}(\bar{z}_{\gamma_1})\zeta_k^{(2)}(\bar{z}_{\gamma_2})\Sigma_{\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2}(\xi^2(\bar{x}_{\alpha_1})\eta^2(\bar{y}_{\beta_1})e^2\xi^2(\bar{x}_{\alpha_2})\times\eta^2(\bar{y}_{\beta_2})\Delta\tau_1\Delta\tau_2)/\rho_{12}$, где $\bar{x}_\alpha$, $\bar{y}_\beta$, $\bar{z}_\gamma$ — координаты центра элемента объема (α, β, γ). ρ_{12} для несоседних элементов объема считается равным расстоянию между их центрами, для совпадающих $\rho_{12}=0{,}531\,d$, для имеющих общую поверхность $\rho_{12}=1{,}019\,d$, общую линию $\rho_{12}=0{,}998\,d$ и общий угол $\rho_{12}=0{,}997\,d$. Записав J_{ik} и K_{ik} в виде $J_{ik}=\Sigma_{\gamma_1\gamma_2}\zeta_i^2(\bar{z}_{\gamma_1})\zeta_k^2(\bar{z}_{\gamma_2})(e^2/r\,(\text{эфф.}))$, $K_{ik}=\Sigma_{\gamma_1\gamma_2}\zeta_i(\bar{z}_{\gamma_1})\zeta_k(\bar{z}_{\gamma_1})\zeta_i(\bar{z}_{\gamma_2})\zeta_k(\bar{z}_{\gamma_2})(e^2/r\,(\text{эфф.}))$, автор вычисляет и приводит график величины r (эфф.) на основе известных ξ, η и ρ_{12}. Вычислены значения J_{ik} и K_{ik} для этилена: $J_{11}=11{,}7$, $J_{12}=10{,}3$, $J_{22}=10{,}1$, $K_{12}=2{,}0$ *эв*. V_z этилена для k-того электрона равно $V_{kz}=-\Sigma_{\alpha_1\beta_1}(\xi^2\times(\bar{x}_{\alpha_1})\eta^2(\bar{y}_{\beta_1})e^2Z(\text{эфф.}))/r_{k\text{I}}-\Sigma_{\alpha_1\beta_1}(\xi^2(\bar{x}_{\alpha_1})\eta^2(\bar{y}_{\beta_1})e^2Z(\text{эфф.}))/r_{k\text{II}}$, где $r_{k\text{I}}$ и $r_{k\text{II}}$ — расстояния между (α, β, γ) — элементом объема и ядрами атомов С — I и II, Z (эфф.) — эффективный заряд ядра, равный 3,25 e. Из одномерного ур-ния Шредингера с потенциалом V_z получены низшие значения энергии $E_{1z}=-74{,}6$; $E_{2z}=-63{,}6$ *эв*. Если принять энергию основного состояния $2E_{1z}+J_{11}$ молекулы этилена за нуль, то 1-е возбужденное синглетное состояние имеет энергию $V=E_{1z}+E_{2z}+J_{12}+K_{12}-(2E_1+I_{11})=11{,}6$ *эв*, 1-е триплетное: $T=E_{1z}+E_{2z}+J_{12}-K_{12}-(2E_1+I_{11})=7{,}6$ *эв*. Учет конфигурационного взаимодействия снижает энергию основного уровня на 0,2 *эв*. Если принять для Z (эфф.) величину 2,04 e, то получаются значения $V=9{,}7$ и $T=5{,}7$ *эв*. Э. Бютнер

21942. Электронное взаимодействие в свободноэлектронной модели сопряженных систем. II. Спектры ароматических углеводородов. Хэм, Руденберг (Electronic interaction in the free-electron network model for conjugated systems. II. Spectra of aromatic hydrocarbons. Ham Norman S., Ruedenberg Klaus), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 1, 13—26 (англ.)

При помощи метода, разработанного ранее (сообщение I, 1957, 18125), вычислены энергии наиболее длинноволновых синглетных и триплетных переходов в состоянии ${}^SB_b$, ${}^SL_b$, ${}^SB_a$ и ${}^SL_a$ из основного состояния ${}^1A_g$ и силы осцилляторов: бензола (**I**), нафталина (**II**), антрацена (**III**), нафтацена (**IV**), пентацена (**V**), фенантрена (**VI**), азулена (**VII**), 1,2-бензантрацена (**VIII**), хризена (**IX**), 3,4-бензафенантрена (**X**), трифенилена (**XI**), пирена (**XII**), коронена (**XIII**). В качестве одно-электронных функций использованы функции, полученные ранее (РЖХим, 1956, 24794). Принимались во внимание следующие одно-электронные возбуждения: $b_1\to c_2$, $b_2\to c_1$, $b_1\to c_1$, $b_2\to c_2$, где $b_1\sim\cos(N/2)\theta$, $b_2\sim\sin(N/2)\theta$ — две верхние занятые, а $c_1\sim\cos(N/2+1)\theta$, $c_2\sim\sin(N/2+1)\theta$ — первые свободные МО, N — число π-электронов молекулы. В волновые функции возбужденных состояний ${}^SB_b$, ${}^SL_b$, ${}^SB_a$ и ${}^SL_a$ (S — мультиплетность) включено взаимодействие только вырожденных или близких к вырождению конфигураций. a — состояния имеют узлы в центрах связей, b — в точках нахождения атомов. Для циклич. полиена (симметрия C_{nv}) ${}^{S\sigma}\Phi(b_2, c_2)$ и ${}^{S\sigma}\Phi(b_1, c_1)$ описывают состояние с одинаковой энергией так же, как и ${}^{S\sigma}\Phi(b_1, c_2)$ и ${}^{S\sigma}\Phi(b_2, c_1)$; в аценовом ряду **I**—**V** (симметрия V_h) это вырождение снимается, расщепление переходов $b_2\to c_2$ и $b_1\to c_1$ растет с увеличением числа колец. Отношение коэфф. при $\Phi(b_1, c_1)$ и $\Phi(b_2, c_2)$ в функциях состояний ${}^SB_b$ и ${}^SL_b$ немного увеличивается при переходе от **I** к **V**: 50 : 50, 56 : 44, 58 : 42, 60 : 40, 60 : 40. Отсюда видно, что вклады орбит ${}^{S\sigma}\Phi(b_1, c_1)$ и ${}^{S\sigma}\Phi(b_2, c_2)$ в ${}^SL_a$ и ${}^SB_b$ состояния мало изменяются. Энергия межэлектронного взаимодействия одинакова для ${}^{S\sigma}\Phi(b_2, c_2)$ и ${}^{S\sigma}\Phi(b_1, c_1)$. Силы осцилляторов f_k вычислены по ф-ле $f_k={}^1/_3\Delta E_kQ_k^2$, где ΔE_k — разность энергии уровней, а $\vec{Q}_k$ — дипольный момент перехода: $(\Phi_0/\Sigma_c\bar{R}_c/{}^{S\sigma}\Psi)$. Для состояния ${}^1L_b$ f_k — оказалось малой величиной из-за почти полной взаимной компенсации моментов переходов $b_2\to c_2$ и $b_1\to c_1$ (поляризация — вдоль короткой оси молекулы y), для ${}^1B_b$ f_k растет в ряду **I**—**V**, поляризация — вдоль большой оси молекулы **X**. Вычисленные значения f_k всюду примерно вдвое превышают эксперим. значения. Расщепление уровней $b_1\to c_2$ и $b_2\to c_1$ в ряду **I**—**V** сильно возрастает и конфигурационное взаимодействие ослабевает. Отношение коэфф. при $\Phi(b_2, c_1)$ и $\Phi(b_1, c_2)$ в ${}^SB_a$ и ${}^SL_a$ равны в ряду **I**—**V** 50 : 50; 75 : 25; 90 : 10; 94 : 6; 96 : 4. Вследствие этого интенсивность перехода в состояние ${}^1B_a$ (поляризация вдоль Y) немного уменьшается. Интенсивность ${}^1A_g\to{}^1L_a$ (поляризация вдоль X) по расчету немного увеличивается. Для триплетных переходов получены сходные результаты. Для **VI** коэфф. при $\Phi(b_1, c_1)$ и $\Phi(b_2, c_2)$ и $\Phi(b_2, c_1)$ и $\Phi(b_1, c_2)$ близки к **I**. Расчет приводит к сильному смещению полос ${}^1L_a$ и ${}^3L_a$ и слабому смещению L_b и ${}^1B_b$ при переходе **III** к **VI**. Для **VII** результаты расчета энергии переходов ${}^1L_a$ и ${}^1L_b$ занижены на 8000 *см*$^{-1}$ и 5000 *см*$^{-1}$ соответственно, но инверсия поляризации по сравнению с нафталином предсказана верно. При переходе от **IV** к **XI** расщепление уровней убывает. Расчет расщепления возбужденных синглетных состояний **XII** и **XIII** дал худшие результаты, чем для остальных соединений.

Э. Бютнер

21943. «Металлическая» модель в применении к молекуле акролеина. Рекашева Т. Н., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 6, 1278—1281

Усложненная «металлич.» модель, предложенная ранее (РЖХим, 1955, 3295), применяется к π-электронам в молекуле *транс*-акролеина. Глубина ямы, обусловленной электроотрицательностью атома О, равна 0,083 ат. ед. Найдены: частота наиболее длинноволнового электронного перехода ν 52 200 *см*$^{-1}$ и соответствующая сила осциллятора f 0,94—0,97; π-электронный дипольный момент μ 0,71—0,72 ат. ед. (опыт:

ν 50 700 *см*$^{-1}$, f 0,69, полный дипольный момент молекулы μ 1,19 ат. ед.). Сопоставление с опытом показывает, что μ определяется в основном смещением π-электронов к атому O. Т. Ребане

21944. О статье Т. Н. Рекашевой «Металлическая модель в применении к молекуле хлорбензола». Чешко Ф. Ф., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 8, 1883—1884

Дискуссионная статья. (РЖХим, 1956, 9018). М. Д.

21945. Дипольный момент молекулы HCN. Игути (Dipole moment of the HCN molecule. Iguchi Kaoru), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 217—219 (англ.)

Используя метод и результаты расчета π-электронной структуры HCN (I) (РЖХим, 1956, 70893), произведен расчет σ-электронной структуры и вычислен дипольный момент I. Взаимодействие σ—π не учитывалось. Использовались следующие слэйтеровские функции: $S_H = (1/\pi)^{1/2}\exp(-r_H)$; $S_C = (\delta_C^5/3\pi)^{1/2} \times r_C \exp(-\delta_C r_C)$; $\delta_C = 1{,}590$; $\sigma_C = (\delta_C^5/\pi)^{1/2} r_C \exp(-\delta_C r_C) \times \cos\theta_C$; $\sigma_{C_1} = (2)^{-1/2}(S_C - \sigma_C)$; $\sigma_{C_2} = (2)^{-1/2}(S_C + \sigma_C)$; $\sigma_N = (\delta_N^5/\pi)^{1/2} r_N \exp(-\delta_N r_N)\cos\theta_N$; $\delta_N = 1{,}925$. Величины эффективных зарядов C и N приняты 3,180 и 3,850, а межатомные расстояния C — H и C — N 1,09 и 1,15 A, соответственно. Связывающие орбиты σ_{c_1} и σ_{c_2} являются *sp*-гибридными орбитами и направлены к H и к N соответственно. Для энергий ионизации приняты эксперим. значения: $E_H = -13{,}54$, $E_{C(p)} = -11{,}17$, $E_{C(s)} = -21{,}06$, $E_N = -13{,}81$ *эв*. Используемый метод позволяет выбрать молекулярные орбиты в нулевом приближении, ибо он учитывает конфигурационное взаимодействие функций. Для σ-связи C — H выбраны молекулярные орбиты: $\psi_1 = (S_H + \sigma_{C_1})/\{2(1+S)\}^{1/2}$, $\psi_2 = (S_H - \sigma_{C_1})/\{2\ (1-S)\}^{1/2}$, $S = (S_H \cdot \sigma_{C_1}) = 0{,}7400$. Из ψ_1 и ψ_2 построены 4 отдельных волновых функции, из которых 3 (A_1, A_2 и A_3) обладают симметрией $^1\Sigma^+$, а одна $^3\Sigma^+$. Учет взаимодействия 3 функций симметрии $^1\Sigma^+$ приводит к следующей волновой функции и энергии основного состояния: $A_1' = 0{,}8069\ A_1 + 0{,}0654\ A_2 + 0{,}5871\ A_3$, $E_{A_1}' = -34{,}75$ *эв*. Аналогично для σ-связи C — N получены: $\psi_3 = (\sigma_N + \sigma_{C_2})/\{2(1+\xi)\}^{1/2}$; $\psi_4 = (\sigma_N - \sigma_{C_2})/\{2(1-\xi)\}^{1/2}$/$\xi = (\sigma_N \cdot \sigma_{C_2}) = 0{,}4905$; $A_1' = 0{,}8736\ A_1 + 0{,}0630\ A_2 + 0{,}4625\ A_3$, $E_{A_1'} = -13{,}23$ *эв*. Вычисленные дипольные моменты отдельных связей равны 11,013, — 8,923 и — 10,754 D для связей C—Hσ, C — Nσ и C — Nπ соответственно. Учет вклада от ядерных зарядов —11,328 D. Это дает в целом для дипольного момента I величину 2,664 D (опыт 2,766D).

Е. Шусторович

21946. Влияние sp^2-гибридизации электронов неподеленной пары на валентный угол атома азота. Хамека, Ликуори (Effect of sp^2 hybridization of lone pair electrons on the bond angle of nitrogen. Hameka H. F., Liquori A. M.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1262—1263 (англ.)

Отклонение валентного угла C — N — C в *симм*-триазине от 120° объясняется участием неподеленной пары атома азота в sp^2-гибридизаций. Учитывается энергия перехода атомов в валентное состояние ($2s$—$2p$), энергия связей и энергия отталкивания электронов разных связей и неподеленной пары и полная энергия минимизируется по валентному углу. Вычисленное значение валентного угла 110°30′ (опыт 113°). Т. Ребане

21947. Орбитальное «следование» и неподеленная пара электронов в молекуле аммиака. Коан, Коулсон (Orbital following and lone pair electrons in the ammonia molecule. Cohan Norah V., Coulson C. A.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 9, 1163—1172 (англ.)

При колебаниях гибридные волновые функции частично следуют за изменениями направлений связей. Если неподеленная пара электронов атома азота не учитывается, то потенциальная энергия имеет вид: п. э. $= {}^1/_2 k_1 \Sigma(\Delta l_i)^2 + {}^1/_2\, k_f \Sigma\delta_i^2 + {}^1/_2\, k_h \Sigma_{i<j}\delta_{ij}^2$ (1), где Δl_i — изменение длины связи, δ_i — угол между отклоненными от равновесных направлениями связи и гибридной функции, δ_{ij} — изменение угла между направлениями двух гибридных функций. δ_i и δ_{ij} выражаются через обычные естественные колебательные координаты. Подстановка опытных значений частот ν_1 и ν_2 в вековые ур-ния приводит к численным значениям силовых постоянных $k_1 = 7{,}21$; $k_f/[l^2(a + k_f/k_h)] = 0{,}471 \cdot 10^5$ *дн см*$^{-1}$, $l = 1{,}014$ A, $a = 1{,}1903$. Для вычисления ν_3 и ν_4 принято, что $k_f = \infty$, $k_h = 0{,}471$. Но совпадение вычисленных и наблюденных ν_3 и ν_4 недостаточное. Оно значительно улучшается при учете неподеленной пары электронов атома азота. В этом случае к (1) добавляется член ${}^1/_2\, k_l \Sigma\delta_p^2 i$, где δ_{pi} — изменение угла между гибридной функцией валентного электрона и гибридной функцией двух неподеленных электронов. Последняя первоначально направлена по оси симметрии и тоже смещается при колебаниях. Вариация силовых постоянных позволяет установить для них пределы, из которых следует оценка коэфф. орбитального следования c: $0{,}74 < c < 1$, где $c = \beta''/\beta' = (1 + ak_h/k_f + k_l/k_f)^{-1}$ и β', β'' — углы поворота связей и гибридных функций. Для электронов, образующих связи, и неподеленных электронов строятся гибридные волновые функции. Параметры гибридизации определяются из условий ортогональности. Через эти функции выражены дипольные моменты связей, неподеленной пары, и получена ф-ла $d\mu/d\beta = -13{,}54 + 11{,}02\ c$, где μ — дипольный момент молекулы и β-угол связи с осью симметрии. Из интенсивностей в ИК-спектрах следует, что $d\mu/d\beta = \pm 2{,}61$, и при отрицательном знаке $c = 0{,}992$, что хорошо согласуется с найденной выше оценкой c. С помощью построенных гибридных функций вычислен также дипольный момент молекулы $\mu = 1{,}46D$. В расчете использованы функции Слейтера с эффективным зарядом 3,90. М. Ковнер

21948. Энергия поляризации и реакционная способность. Дюкюло (Énergie de polarisation et réactivité chimique. Duculot Camille), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 4, 378—380 (франц.)

Рассматривается изменение энергии молекулы при поляризации какого-либо атома в процессе р-ции замещения или присоединения. Энергия молекулы является суммой энергий заполненных орбит. Коэфф. АО в МО C_k^j (k — номер атома, j — номер молекулярной орбиты) образуют матрицу $\overline{C}$, приводящую $\overline{H}$ к диагональному виду, т. е. $\overline{C}^{-1} \cdot \overline{H} \cdot \overline{C} = E \cdot I$. При поляризации атома изменяется один из диагональных членов и два недиагональных члена, расположенных рядом с диагональным, а именно: $H_{kk} \to H_{kk} + E_0$, $H_{k,k\pm1} \to H_{k,k\pm1} + E$, что соответствует увеличению кулоновской энергии атома k на E_0 и изменению интеграла связи на E_0. Теория возмущений приводит к следующему понижению энергии молекулы: $W_k = 2E\,\Sigma_l p_{kl} + E_0 q_k$, где q_k — заряд атома k, p_{kl} — порядок связи kl, а суммирование производится по за

полненным орбитам. Этой ф-лой охватывается и энергия поляризации Уэланда. Величина W_k является динамич. характеристикой молекулы, тогда как p_{kl} и q_k — статич. характеристики. Е. Никитин

21949. Локализационная теория органических реакций. Часть III. Радикальное замещение в пиридине. Браун (The localization theory of organic reactions. Part III. Radical substitution in pyridine. Brown R. D.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 272—275 (англ.)

Автор определяет, используя эксперим. данные, значения параметров h и k, входящих в МО-теорию азотсодержащих гетероциклов $\alpha_N = \alpha_C + h\beta$ $\beta_{NC} = k\beta$. Принимая, что относительная реакционная способность различных атомов в гетероцикле зависит от соответствующих энергий локализации A_r (ЭЛ) (Brown, Quart. Rev., 1952, **6**, 63) $RT \ln k_1/k_2 = a(A_2 - A_1)$, определяют параметр a из данных по реакционной способности углеводородов при р-ции с трихлорметильным радикалом (Kooyman, Farenhorst, Nature, 1952, **169**, 153). Используя значение $a = 7{,}5$ *ккал*/β, определяют эксперим. ЭЛ для разных положений пиридина из данных по фенилированию пиридина (РЖХим, 1956, 6424). Разброс в «эксперим.» ЭЛ оценен $\pm 0{,}004\ \beta$. Для каждого положения пиридина определяют область значений h и k, приводящих к ЭЛ, согласующейся с экспериментальной. Оказывается, что полученные 3 области пересекаются в очень небольших участках около точек *i* $h = 0{,}5$, $k = 1$ и *ii* $\cdot$ $h = -0{,}5$, $k = 1$, последнее значение отбрасывается, так как соответствует азоту, менее электроотрицательному, чем углерод. Автор считает полученные вышеописанным образом значения параметров $h = 0{,}5$, $k = 1$ особенно подходящими для расчетов хим. реакционной способности. Часть II, см. J. Chem. Soc., 1952, 2229. Н. Гамбарян

21950. Теоретический анализ уравнения Гаммета. VI. Исследование вопроса о многозначности констант замещения методом молекулярных орбит. VII. О разделении индуктивного и мезомерного эффектов в теории молекулярных орбит. Джаффе (Theoretical considerations concerning the Hammett equation. VI. A molecular orbital treatment of the multiplicity of substituent constants. VII. On the separation of inductive and mesomeric effects by molecular orbital theory. Jaffé H. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5843—5346; 1955, **77**, № 2, 274—280 (англ.)

VI. При помощи метода молекулярных орбит рассмотрен вопрос о существовании двух различных констант для замещения в пара-положении электроноакцепторными заместителями. В качестве замещаемой молекулы взят радикал бензил. Появление двух различных констант р-ций замещения приписывается двум различным структурным формам замещающих групп, подразделяемых в общем виде на тип I $CH_2 = CH$ — и тип II $[(CH_2 \cdots)_2C-]^-$. Действие указанного фактора исследовалось двумя способами: 1) определением влияния заместителя на электронную плотность у атома углерода, несущего заместитель, 2) вычислением изменения энергии локализации радикала бензила в результате введения заместителя, определяемой как разность энергии π-электронного облака с учетом и без учета электрона CH_2-группы. Первый метод расчета не дал надежных результатов из-за сильной зависимости плотности электронного облака у замещ. атома от величины резонансного интеграла. При расчете по второму способу изменения энергии локализации находятся в прямопропорциональной зависимости от константы замещения, причем точки соответствующих структурным типам I и II ложатся на две различные прямые. В. Алексанян

VII. Исследуется возможность разделения влияния реагента на сопряженную молекулу на индуктивный и мезомерный эффекты (Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc., 1947, **A191**, 39; **A192**, 16). Первым этапом является расчет влияния заместителя X на исходное соединение по методу МО. Расчет производится методом теории возмущений, причем X заменяется идеализированным заместителем X_0, все сопряженные атомы заменены «стандартными» атомами C и все связи считаются одинаковыми (Coulson C. A., Rushbrooke G. S., Proc. Cambridge Philos. Soc., 1940, **36**, 193). Изменение электронной плотности под влиянием X_0 называется чистым эффектом сопряжения (M_π). Второй этап состоит в изменении резонансных интегралов всех сопряженных связей, отличающихся от стандартных связей CC (M_β). Он предполагается малым и в данной работе не рассматривается. Следующий, 3-й, этап состоит в учете изменения электроотрицательности гетероатомов и кулоновских интегралов при замене X_0 на X. Изменение электронной плотности равно $\delta q_r = \Sigma_s \pi_{rs} \delta\alpha_s$, где π_{rs} — взаимные поляризуемости атомов r и s, $\delta\alpha_s$ — изменение кулоновского интеграла атома s (I_π-эффект), 4-й этап заключается в учете влияния гетероатомов заместителя на распределение электронной плотности σ-связей (I_σ). При этом считается, что гетероатом одинаково влияет на поляризацию всех σ-связей. В этом приближении индуктомерный эффект пропорционален σ-индуктивному эффекту I_σ. Электромерный эффект E сводится к величине $\Delta\pi_{ss}$, равной (π_{ss}) (незамещ.) — (π_{ss}) (замещ.), где s — атом, с которым происходит р-ция. В случае производных альтернанетных углеводородов можно в первом приближении считать самополяризуемость π_{ss} независящей от кулоновских и резонансных интегралов. Хотя, в этом случае электронный эффект получается одинаковым для всех реальных заместителей X, соответствующих идеализированному заместителю X_0, результат дает правильный порядок величины. Автор приводит результаты вычисления всех рассмотренных эффектов для 27 заместителей X орто-, мета- и пара-положений монозамещенных и дизамещенных бензола. Вычисления произведены как локализационным, так и статич. методом. Оказывается, что мезомерный эффект M наилучшим образом определяется как сумма $M_\pi + M_\beta + I_\pi$, индуктивный — I_σ. При этом M оказывается различным для орто- и пара- положений в разрез с предположениями резонансной теории. Из результатов видно, что индуктивным эффектом нельзя пренебречь даже в тех положениях, для которых резонансные эффекты играют главную роль. Расчеты, произведенные обоими методами, дают качеств. согласие с резонансной теорией для эффектов I_π, E и M_π. В целом, обычно, в частности для углеводородов, реакционные способности, вычисленные локализационным и статич. методом, совпадают. Наибольшие сомнения вызывают результаты расчета изменения электронной плотности в орто-положении. Последнее можно объяснить стерич. эффектом, который наиболее существенен в этом положении (РЖХим, 1954, 23341), а также рядом грубых предположений относительно индуктивного эффекта, сделанных в настоящей работе. Э. Фрадкин

21951. Электронная интерпретация эффекта *транс*-влияния в платиновых комплексах. Оргел (An electronic interpretation of the *trans* effect in platinous complexes. Orgel L. E.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 3, 137—140 (англ.)

Автор указывает на следующие характерные особенности *транс*-влияния: 1) адденды с максим. *транс*-

влиянием обладают вакантными орбитами, подходящими для образования π-связей, 2) р-ции замещения платиновых комплексов с *транс*-влияющими аддендами протекают с сохранением стереохим. конфигурации. Предполагается, что переходное состояние имеет конфигурацию тригональной бипирамиды, в основании которой находятся *транс*-влияющий адденд (B), и реагирующие группы (D и D'), в вершинах *цис*-адденды (A, C). Если плоскость, проходящую через Pt, D и D', выбрать за XZ, а плоскость, в которой лежат Pt, B, A и C, за XY, то наибольшую конц-ию в направлении $Pt-D$ и $Pt-D'$ имеет d_{xz}-орбита Pt. Эта же орбита способна к образованию π-связи с B. Образование такой связи, оттягивая электроны от реагирующих групп, увеличивает их подвижность. Поэтому наличие у *транс*-адденда вакантной π-орбиты способствует *транс*-замещению. Предложенное переходное состояние объясняет и сохранение стереохим. конфигурации: группа D', подходя к плоскому иону комплекса с одной стороны плоскости XY, выводит из этой плоскости группу D, образуя в промежуточном состоянии бипирамиду с основанием в плоскости XZ, а затем замещает группу D, занимая ее место. Н. Гамбарян

21952. Возможно ли, что гетероциклические атомы азота и кислорода притягивают электроны слабее, чем углерод. Бассетт, Браун, Пенфолд (That heterocyclic nitrogen and oxygen may be less electron-attracting than carbon. Bassett I. M., Brown Ph. D., Penfold Anne), Chemistry and Industry, 1956, № 34, 892—893 (англ.)

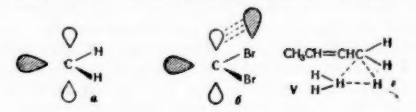
Теоретически рассмотрена реакционная способность атомов С по отношению к электрофильным реагентам (ЭР) в гетероциклич. сопряженных молекулах, содержащих атомы N, O. Показано, что в молекулах с большой плотностью π-электронов у отдельных атомов, как напр. в 5-членных гетероциклах, где 6 π-электронов распределены между 5 атомами, электроотрицательность (E) атомов понижается. В ряду атомов С, N, O уменьшение размера орбиты 2 p π вызывает увеличение отталкивания электронов при конц-ии на ней отрицательного заряда. Как следствие, в таких молекулах E атома С может превышать E атомов O, N. Поэтому если в сопряженной молекуле атом С, который является достаточно реакционноспособным по отношению к ЭР, замещается на атом N или O, то в образующемся гетероцикле гетероатом имеет меньшую E, чем атомы С, и активирует прилегающие к нему атомы С для р-ции с ЭР. В качестве примера рассмотрена реакционная способность по отношению к ЭР глиоксалина (**I**), пиррола (**II**), фурана (**III**), индена (**IV**), флуорена (**V**), индола (**VI**), карбазола (**VII**), кумарона (**VIII**), дибензофурана (**IX**), оксазола (**X**). В **I** E атомов вторичного $N > C >$ третичного N. В нейтр. **I** наиболее активным является положение 4, в анионе **I** — положение 2. В **II** и **III** наиболее активным является α-положение. В анионе **IV** наибольшая плотность π-электронов наблюдается в положении 1, в анионе **V** — в положении 5. Молекулы **VI—IX**, имеющие атомы O, N, в этих положениях, показывают, что E атома вторичного $N > C > O$, так как в этих молекулах наиболее активны положения соответственно 3; 2; 2; 3. Авторы считают, что в **II**, **III**, **VI — IX** дипольный момент имеет отрицательный конец у гетероатома и что большее уменьшение E атома O по сравнению с N объясняет меньший дипольный момент **III**, **VIII**, **IX** по сравнению с **II**, **VI**, **VII** соответственно. Авторы предполагают, что в отличие от **I** в **X** наиболее активным должен оказаться атом С в положении 2, который находится между атомами O и третичного N. С. Самойлов

21953. О «псевдогелиевой» связи. Мармасс, Йон (Sur l'existence d'une liaison pseudo-hélium. Marmasse Claude, Yon Jeannine), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 9, 784 (франц.)

Авторы возражают против представления о том, что атом H в FHF^- является 2-валентным, так как оно основано на предположении об одинаковом происхождении обоих электронов. Они предлагают называть такие структуры «псевдогелиевыми» по аналогии с «гелиоподобными» ионами. Е. Макушева

21954. Структура карбена CH_2. Скелл, Вудуэрт (Structure of carbene, CH_2. Skell Philip S., Woodworth Robert C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 17, 4496—4497 (англ.)

При фотолизе диазометана в присутствии избытка *цис*-2-бутена (**I**) в газовой или жидкой фазе непрореагировавший **I** не изомеризуется и образуются *цис*-1,2-диметилциклопропан и *цис*-2-пентен, свободные от примеси *транс*-изомеров. Аналогично *транс*-2-бутен (**II**) дает *транс*-1,2-диметилциклопропан и *транс*-2-пентен, свободные от примеси *цис*-изомеров. Если бы у карбена: CH_2 (**III**) имелись несвязывающие электроны с параллельными спинами, то квантовомеханич. ограничения затруднили бы течение ряда р-ций. Поэтому для **III** и дибромкарбена CBr_2 (**IV**) предложены структуры *а* и *б* соответственно, где **III** и **IV** представляют собой плоские молекулы с гибридизацией sp^2 и свободной p-орбитой. Стереоспецифичность р-ции сохраняется и для других карбенов. Фотолиз этилового диазоацетата в присутствии **I** и **II** дает карбэтоксикарбен: $CHCOOC_2H_5$ и соответствующие этил-2-3-диметилциклопропанкарбоксилаты. На медно-бронзовом катализаторе получаются те же продукты, что и при фотолизе. Отсутствие изомеризации при получении *цис*- и *транс*-2-пентена из **III**, **I** и **II** соответственно позволило авторам предложить для промежуточного продукта р-ции структуру (**V**). Е. Шусторович



21955. Масс-спектрометрическое изучение свободных радикалов. X. Ионизационные потенциалы метилзамещенных аллильных радикалов. Мак-Дауэлл, Лоссинг, Гендерсон, Фармер (Free radicals by mass spectrometry. X. The ionization potentials of methyl substituted allyl radicals. McDowell C. A., Lossing F. P., Henderson I. H. S., Farmer J. B.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 3, 345—353 (англ.)

Масс-спектрометрически изучались радикалы: $CH_3CH:CH\dot{C}H_2$ (**I**) и $CH_2:C(CH_3)\dot{C}H_2$ (**II**), которые получались при пиролизе соответствующих йодидов. Вертикальные потенциалы ионизации (I, в *эв*) **I** 7,71, **II** 8,03 и потенциалы появления (A) ионов при диссоциативной ионизации соответствующих йодидов **I** 9,15, **II** 9,40 дают возможность вычислить энергии диссоциации (по ур-нию) $D(R - X) = A(R^+) - I(R)$): $D(CH_3CH:CH\dot{C}H_2 - I) = 33{,}2 \pm 2$, $D(CH_2:C(CH_3)CH_2 - I) = 31{,}6 \pm 2$ *ккал/моль*. В предположении, что при электронной бомбардировке изобутена, *транс*-2-бутена и *цис*-2-бутена образуются ионы метилаллила, оценивается $D(CH_2 = C(CH_3)CH_2 - H) = 76 \pm 3$ и $D(CH_3CH = CHCH_2 - H) = 80 \pm 3$ *ккал/моль* и вычисляются теплоты образования радикалов: $\Delta H°$ (обр) $(CH_2:C(CH_3) \times \dot{C}H_2) = 21 \pm 3$ *ккал/моль*, $\Delta H°$ (обр.) $(CH_3CH:CH\dot{C}H_2) = 26 \pm 3$ *ккал/моль* и ΔH (обр) $(CH_2 = CHCH_2) = 32 \pm 6$ *ккал/моль*. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 70898. Е. Франкевич

21956. Ионизация и диссоциация молекул при электронном ударе. Мак-Дауэлл (Aspects of the Ionization and Dissociation of Molecules by Electron Impact. McDowell C. A.), Ind. chim. belge, 1954, 19, № 7, 713—718 (англ.; рез. голл., франц., нем.)

Обсуждаются потенциалы ионизации (ПИ) и потенциалы появления ионов из CH_3J (I), CH_3Br (II), CH_3Cl (III) и CH_3F (IV). Первый ПИ I, II и III относится к удалению несвязывающего электрона с $np\pi_x$-орбиты, локализованной у атома Hal. Наибольший ПИ соответствует удалению электрона с σ-орбиты связи C — X, в то время как среднее значение ПИ относится к удалению электрона с π-орбиты группы CH_3. Эта орбита эквивалентна орбите pt_2 в CH_4 (V) и возникает при нарушении тетраэдрич. симметрии V, когда атом Hal замещает атом H в V. Поэтому энергия удаления электрона с π-орбиты I, II или III должна быть приблизительно равна энергии отрыва электрона с pt_2-орбиты V (13,1 *эв*). В случае IV электроны на несвязывающей $np\pi_x$-орбите, локализованной у атома F, связаны очень прочно, что следует из большой величины ПИ (17,4 *эв*). Поэтому, если IV имеет электронное строение, аналогичное I, II и III, то его первый ПИ отвечает удалению электрона с π-орбиты группы CH_3, что требует только 13,1 *в* (опыт 12,84 *в*). Аналогично, в C_2H_5F удаление электрона со связывающей орбиты группы C_2H_5 легче, чем с несвязывающей орбиты, локализованной у атома F. ПИ CH_3CN (VI), равный 12,48 *в*, отнесен к отрыву электрона с π-орбиты. VI имеет электронную конфигурацию $(1S_C a_1)_1^2 (1S_C a_1)_2^2 [S_N + S_C, \sigma a_1]^2 [S_N - S_{C_1} \sigma a_1]^2 [Sa_1]^2 [\sigma_C + \sigma_{N_1} a_1]^2 [\pi_N - \pi_{C_1} e]^4 [\pi e]^4$. Орбиты $[\pi e]$ и $[Sa_1]$ локализованы в группе CH_3, $[\sigma_C + \sigma_{N_1} a_1]$ — основная связывающая орбита связи C — C и $[\pi_N + \pi_{C_1} e]$, вырожденные орбиты группы CN. Энергия удаления электрона с орбиты $[\pi_N + \pi_C) \approx$ ПИ HCN (13,7 *в*), а ПИ для электрона на орбите $[\pi e]$ группы $CH_3 \approx$ ПИ V ~13,1 *в*. Поэтому легче удалить электрон с орбиты $[\pi e]$, чем с $[\pi_N + \pi_C]$, и ПИ 12,48 *эв* отнесен к отрыву электрона с $[\pi e]$. Для изучения ПИ молекул углеводородов использован метод, предложенный ранее (Lennard — Jones J. E., Hall G. G. Disc. Faraday Soc. 1951, 10, 18; Hall G. G. Proc. Roy. Soc., 1951, 205, 541). Найдено, что первые ПИ в бензоле (VII), нафталине (VIII) и антрацене (IX) равны $-(e + f)$, $-(e + 0{,}62f)$ и $-(e + 0{,}42f)$, где $e = e_{nn}$, $f = e_{mn+1}$, $e_{mn} = \int f_m (H + V + A) \psi_n d\tau$, где H — гамильтониан электрона в поле ядер, V и A — кулоновский и обменный операторы, представляющие влияние оставшихся электронов. Из опытных данных VII 9,58 и VIII 8,46 *эв* найдено $e = 6{,}6$ и $f = 2{,}9$ *эв*. При этом для ПИ IX получается 7,9 *эв* (опыт 7,8—7,9 *эв*). При обсуждении энергий диссоциации (ЭД) предположено, что в любой молекуле R_1R_2, если ПИ R_1 меньше ПИ R_2, ион R_1^+ образуется без избыточной кинетич. энергии. Из всех возможных состояний молекулярного иона $R_1R_2^+$ только в самом нижнем состоянии происходит диссоциация на R_1^+ и R_2 в их основных состояниях без избыточной кинетич. энергии у обоих частей. Эти представления использованы для определения ЭД связи C — X в I, II и III и верхнего предела ЭД связи C — F в IV, а также ЭД в спиртах, эфирах, аминах, высших галоид. алкилах и некоторых ароматич. соединениях. Е. Шусторович

21957. Исследования по спектроскопии, (Совещание во Львове.) Ухолин С. А., Вестн. АН СССР, 1956, № 10, 102—103

21958. IV Международный коллоквиум по спектроскопии в Амстердаме. Гуляницкий (VI Międzynarodowe kolokwium spektralne w Amsterdamie. Hulanicki A.), Przem. chem., 1956, 12, № 9, 527—528 (польск.)

21959. Фотохимические данные о возбужденных состояниях кислорода. Волман (Photochemical evidence relative to the excited states of oxygen. Volman David H.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 1, 122—124 (англ.)

Исследование автором (РЖХим, 1957, 14836) образования озона из фотосенсибилизированного парами ртути O_2 ($\lambda = 2537$ A) показало, что эффективность дезактивации возбужденного кислорода посторонними газами растет в ряду: He, Ar, N_2 и CO_2. Рассмотрение процессов дезактивации столкновениями дает, что возбужденным состоянием является не $^3\Sigma_u^+$, а основное состояние $^3\Sigma_g^-$ с возбужденными колебательными уровнями. Аналогичное рассмотрение несенсибилизированной р-ции при $\lambda = 1849$ A, где эффективность перечисленных газов растет в обратном порядке, приводит к заключению, что после поглощения света предиссоциация происходит с уровня $^3\Sigma_g^-$ молекулы O_2. Приведена схема уровней молекулы O_2, включая предиссоционное нестабильное состояние $^3\Pi u$ (Flory P. J., J. Chem. Phys., 1936, 4, 23). В. Дианов-Клоков

21960. Некоторые новые полосы моноокиси бора. Тавде, Катти (Some new bands of boron monoxide. Tawde N. R., Katti M. R.), Current Sci., 1956, 25, № 8, 253—254 (англ.)

При возбуждении в разряде паров BCl_3 в присутствии кислорода обнаружены две новые группы полос спектра. Они расположены по обе стороны флюктуационных полос Сингха (Singh N. L., Current Sci., 1942, 11, 276; Proc. Ind. Acad. Sci., 1949, 29, 424) $C^2\Sigma - B^2\Sigma$ молекулы $B^{11}O$ и имеют длины волн: λ — 6205,0; 6226,0 A (система с «красной» стороны) и λ = 4899,3; 4923,4 A (система с «фиолетовой» стороны). Полосы имеют структуру, аналогичную полосам системы Сингха, и укладываются в нее при $\Delta v = -4$ и $\Delta v = 0$ соответственно. Отсутствие промежуточных полос (2,6) и (3,7) в последовательности $\Delta v = -4$ подтверждает особенный характер распределения интенсивностей для этой системы, замеченный уже Сингхом. Приведены таблица Деландра и спектрограмма для системы Сингха вместе с новыми полосами. В. Дианов-Клоков

21961. Изучение электронного факела. Ларош (Étude de la torche électronique. Laroche J.), Colloq. nat. Centre nat. rech. scient., 1955, № 10, 71—80, discuss. 81 (франц.)

Исследован факельный электрич. разряд на сверхвысоких частотах в атмосфере газов: N_2O_2, Cl_2, Ar, CO_2, SO_2. Показано, что форма, яркость, цвет и устойчивость факела сильно меняются для разных газов. В водороде и водородсодержащих газах (H_2, NH_3, CH_4, C_4H_{10}) факел не возникает. Т-ра помещенного в факел углеродного стержня, измеренная оптич. пирометром, менялась от 2060 до 2700°К при изменении расстояния от стержня до центрального электрода от 2 до 16 *мм*. Спектры излучения всех зон факела (по высоте) в атмосфере воздуха при нормальном давлении показывают вторую положительную систему азота и γ-систему NO. В центральной части наблюдаются отрицательная система N^+ и система Шумана-Рунге O_2. Сняты спектры излучения для разряда в других газах. Проведено хим. исследование р-ций образования окиси

азота и галогенизирования органич. соединения в факеле при различных его режимах. В. Дианов-Клоков

21962. **Образование частиц углерода в пламенах и наблюдение молекулы C_3. Кабанн** (La formation des particules de carbone dans les flammes et l'observation de la molécule C_3. Cabannes François), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 6, 492—496 (франц.)

Обзор. В. Дианов-Клоков

21963. **О доказательстве существования радикала HO_2 спектроскопическим методом. Жигер, Харви** (On the presumed spectroscopic evidence for trapped HO_2 radicals. Giguère Paul A., Harvey Kenneth B.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 373 (англ.)

Авторы отвергают сделанное ранее (РЖХим, 1956, 39031) предположение о возможности обнаружения радикала HO_2 спектроскопич. методом по полосе 1305 $см^{-1}$. Эта частота может относиться к окислам азота, в частности к NO (1309 и 1750 $см^{-1}$). С другой стороны, само содержание HO_2 в обычных смесях не превышает 0,3%, что доказано масс-спектроскопией (РЖХим, 1956, 57210) и методом парамагнитного резонанса (РЖХим, 1956, 77317). Поэтому большая интенсивность полосы 1305 $см^{-1}$ также противоречит ее принадлежности к HO_2. Ю. Егоров

21964. **Полосатые спектры, излучаемые стронцием и барием в дугах и пламенах. Чартон, Гейдон** (Band spectra emitted by strontium and barium in arcs and flames. Charton M., Gaydon A. G.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 7, 520—526 (англ.)

Изучены спектры излучения Sr и Ba в кислородно-водородном пламени, в «вакуумной дуге» в атмосфере паров воды и тяжелой воды, в дуге в воздухе при атмосферном давлении. Для Sr полоса, с намечающейся структурой на 6050 A, и диффузные полосы с максимумами 6460, 6590, 6675 и 6820 A приписаны SrOH в согласии с предположением Сёгдена и Джеймса, что подтверждается исследованием изотопич. смещения. Полосы 5950, 6050 и др., полученные в дуге при атмосферном давлении, имеют очень сложную структуру, предполагающую многоатомный излучатель. Изменения силы полос с конц-ией при введении в пламя р-ра $Sr(NO_3)_2$ подтверждают отнесение их к димеру Sr_2O_2. Для Ba полосы в зеленой и фотографич. ИК-областях приписаны BaOH, что также подтверждается изотопич. смещениями в спектре. Диффузные сложные полосы вблизи 4800, 5020 и 5500 A в дуге в воздухе могут отвечать димеру Ba_2O_2. В. Дианов-Клоков

21965. **Ультрафиолетовые спектры поглощения фенола, ортобромфенола и дифенилового эфира в различных агрегатных состояниях. Банерджи** (Ultraviolet absorption spectra of phenol, *o*-bromophenol and diphenyl ether in different states. Banerjee S. B.), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 7, 353—362 (англ.)

Получены спектры поглощения паров, жидкости при комнатной т-ре и поликристалла при —180° фенола (I), *о*-бромфенола (II) и дифенилового эфира (III). Приведены микрофотограммы спектров и таблицы частот. Выделены частоты чистоэлектронных переходов во всех агрегатных состояниях, определены величины колебаний молекул в возбужденном состоянии. Значительное смещение положения полосы 0,0 при конденсации паров I и II и малое при охлаждении 90—180° указывает на образование в жидкости виртуальных связей между молекулами, мало изменяющихся при замораживании. Характер спектральных изменений у II иной, чем у *о*-хлорфенола. В спектрах поглощения паров III обнаружены две серии полос, смещенные одна относительно другой на 242 $см^{-1}$, тогда как в твердом состоянии — только одна серия. Возможно, что в парах существуют два типа молекул, вследствие вращения вокруг связей C—O. О. Пахомова

21966. **Спектры поглощения парафторхлорбензола в ближней ультрафиолетовой области. Кришнамачари** (The ultraviolet absorption spectrum of para fluorochlorobenzene. Krishnamachari S. L. N. G.), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 6, 319—320 (англ.)

Получен спектр поглощения паров *n*-фторхлорбензола при т-ре от —80 до 100°. В области 2940—2375 A обнаружено около 275 полос поглощения, а в области длин волн, меньших 2150 A, поглощение непрерывно. Система дискретных полос отнесена к разрешенному переходу $A_1 - B_1$. При анализе спектра за переход 0,0 выбрана полоса с частотой 36 276 $см^{-1}$. Спектр интерпретирован на основании следующих колебательных частот основного (первая цифра) и возбужденного (вторая цифра) состояний ($см^{-1}$): 370, 343 (компонента Eg+ C_6H_6), 637, 563 (вал. кол. C—Cl), 815, 794 (C—C), 1090, 1063 (C—C), 1239, 1233 (вал. кол. C—F). О. Пахомова

21967. **Спектры поглощения некоторых дифениловых эфиров в ультрафиолетовой области. Чернъяни, Пассерини, Риги** (Spettri di assorbimento U. V. di alcuni difenileteri. Cerniani A., Passerini R., Righi G.), Boll. scient. Fac. chim. industr., Bologna, 1954, **12**, № 3, 114—126 (итал.)

Получены УФ-спектры производных дифенилового эфира (I) и анизола с заместителями в одном или обоих кольцах в орто-, мета- и пара-положениях (CH_3, NO_2, NH_3, NH, Br, Cl) при комнатной т-ре в р-рах 95%-ного этилового спирта, *н*-гексана и в конц. серной к-те и при низких т-рах (—140 и —170°) в смесях: а) метилового + пропилового + изопропилового спиртов (1 : 8 : 1) и б) этилового + метилового спиртов (4 : 1). Спектр I характеризуется двумя полосами поглощения — 225 и 264—277 $м\mu$, из которых длинноволновая имеет тонкую структуру. Изменение р-рителя и т-ры на структуру спектра существенного влияния не оказывает. Заметная деформация полос поглощения наблюдается в р-рах H_2SO_4. Полосы поглощения большинства производных I близки по положению и интенсивности с полосами I. Сходство спектров I, его производных II показывает, что обе полосы принадлежат двум возбужденным состояниям бензольного кольца и (B_{1u} и B_{2u}) не зависят существенно от хромофора-O- и функциональных групп. Влияние заместителей наибольшее для NO_2 и NH_2, но и в этих случаях оно гораздо слабее, чем у изученных ранее дифенилсульфидов. А. Мицкевич

21968. **Структура сульфиновых кислот. Сообщение V. О полимеризации и ее катализаторах. Бредерек, Брод, Хёшеле** (Die Struktur des Sulfinsäuren. V. Mitteil. Über Polymerisationen und Polymerisationskatalysatoren. Bredereck Hellmut, Brod Gerhard, Höschele Günther), Chem. Ber., 1955, **88**, № 3, 438—444 (нем.)

Изучены УФ спектры ряда веществ, способны генициировать и каталитизировать реакции полимеризации. На основании УФ-спектров, снятых в полярных и неполярных р-рителях, показано, что сульфиновые к-ты в этих р-рителях обладают структурой RSO(OH). Приведены кривые УФ-спектров метил-*n*-толилсульфона, этил-*n*-толилсульфона, метилового и этилового эфиров *n*-толуолсульфокислоты, метил-*n*-толилсульфида, этил-*n*-толилсульфида, метил-*n*-толилсульфоксида, этил-*n*-толилсульфоксида, метилового и этилового эфиров *n*-толуолсульфиновой к-ты (I, к-та), I и Na-соли I. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 15616. Г. Сегаль

21969. **Об электронном строении фурана пиррола и тиофена** Рамар-Люка (Sur la structure électronique du carbone dans le furanne, le pyrrole et le thiofène. Ramart-Lucas Pauline), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 7-8, 1017—1028 (франц.)

Исследованы УФ-спектры поглощения оксимов и фенилгидразонов различных гетероциклич. кетонов общей ф-лы Z — CO — R, где Z — гетероциклич. ядра фурана (I), 2,5-диметилфурана (II), пиррола (III), тиофена (IV), 2,5-диметилтиофена (V), кумарона (VI), индола (VII) и тианафтена (VIII), а R = H, CH_3, C_2H_5C, $(CH_3)_3$ CH = $(CH_3)_2$. В случае Z = I, III, IV и VIII исследованы оксимы и фенилгидразоны α-замещ. гетероциклов, при Z = II, V и VII — β-замещенных и при Z = VI как α-, так и β-замещенных. Замена R = CH_3 на R = —C≡$(CH_3)_3$, большей частью приводит к исчезновению длинноволновой полосы поглощения, связанной с наличием сопряжения между гетероциклом и кетоксимной или фенилгидразонной группировками. Одновременно выявляются собственная полоса гетероцикла и полосы поглощения, свойственные алифатич. кетоксимам и фенилгидразонам. Однако, в некоторых случаях (кетоксимы кетонов с Z = IV и VIII) имеет место лишь уменьшение интенсивности длинноволновой полосы и, наконец, в случае кетоксимов и фенилгидразонов кетонов с Z = I и α-V и кетоксимов кетонов с Z = III, замена R = —CH_3 на R = —C≡$(CH_3)_3$ не приводит к исчезновению длинноволновой полосы. Эти различия объясняются особенностями электронного строения циклич. атома углерода, к которому присоединена карбонильная группа. Сравнение с поведением аналогичных производных бензола и пиридина, с одной стороны, и алифатич. соединений,— с другой, в которых атомы углерода находятся соответственно в «копланарной» и «тетраэдрической» форме, приводит автора к заключению, что в случаях, когда пространственные затруднения копланарному расположению гетероцикла и кетоксимной или фенилгидразонной группировки, возникающие при замене R = CH_3 на R = = $C(CH_3)_3$, приводят к исчезновению длинноволновой полосы, соответствующий циклич. атом углерода находится в «копланарном» состоянии, если же длинноволновая полоса не исчезает,— то в «тетраэдрическом». Случаи с частичным исчезновением этой полосы (уменьшение интенсивности) приписываются электронной изомерии соответствующего атома углерода цикла. Н. Спасокукоцкий

21970. **Об ультрафиолетовом спектре поглощения 2,4-диметил-5-пирролальдегида и 2,4-диметил-3-этил-5-пирролальдегида.** Бонино, Маринанджелли (Sullo spettro ultravioletto di assorbimento della 2,4-dimetil-5-pirrolaldeide e della 2,4-dimetil-3-etil-5-pirrolaldeide. Bonino G. B., Marinangeli Anna Maria), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur, 1955 (1956), **19**, № 6, 393—397 (итал.)

С целью изучения влияния алкилирования на поглощение альдегидов получены УФ-спектры 2,4-диметил-(I) и 2,4-диметил-3-этил-5-пирролальдегида (II) в *н*-гексане. Полученные результаты авторы сопоставляют с данными для 2-пирролальдегида (III). Наблюдаемое поглощение $\lambda_{акс}$ (в А) для I 2640, 2970, для II 2680, 3050 показывает, что алкилирование III приводит к сопряжению метильных групп и смещает поглощение в сторону более длинных волн аналогично алкилированию бензальдегида. Это поглощение относится к переходу N→V. Перегибы на кривой поглощения для I и II в области 3150—3300 А объясняются переходами N→A и участием в поглощении орбиты $[y]^2$ карбонильного кислорода, которая не участвует в поглощении в случае III. Окрашивание I и II при действии реактива Пилоти и отсутствие такого окрашивания у III указывает, по мнению авторов, на аномалию хим. свойств III. Авторы объясняют это аномальным состоянием группы CO в III и связывают его с отсутствием поглощения за счет возбуждения орбиты $[y]^2$. Взаимодействие групп NH и CO рассматривается как возмущение протона NH и орбиты $[y]^2$ CO. С. Самойлов

21971. **Исследование соединений ряда пиразола. УФ-спектры производных метил-, карбокси- и фенилпиразолов.** Даль-Монте, Манджини, Пассерини (Ricerche nella serie dei pirazoli: Spettri U. V. di alcuni metil-, carbossi- e fenil-pirazoli. Dal Monte D., Mangini A., Passerini R.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1954, **12**, № 3, 147—149 (итал.)

Пиразол, подобно имидазолу и изоксиазолу, имеет энергию перехода, соответствующую поглощению примерно при 210 *мμ*. Присоединение группы CH_3 в положение 4 сопровождается батохромным и гиперхромным эффектами вследствие сверхсопряжения. Введение карбоксильной группы сопровождается увеличением интенсивности поглощения без заметного смещения полосы поглощения. Производные N-фенилпиразола имеют полосу поглощения при 254 *мμ*. Производные нитрофенилпиразола, особенно *n*-нитропроизводные, имеют полосу поглощения при 300 *мμ*, обусловленную взаимодействием нитрогруппы с N-пиразолом через фенильную группу. Получены УФ-спектры производных пиразола с заместителями CH_3, $COOCH_3$, COOH, $COOC_2H_5$ в положениях 3, 4 и 5, производных N-фенилпиразола с заместителями O (в 3 и 5), CH_3 (в 3 и 5) и CH_3, NH_2, NO_2 в орто- и пара-положениях фенильного кольца. А. Мицкевич

21972. **Инфракрасный и ультрафиолетовый спектры поглощения 9-аци-нитрофлуорена.** Фриман, Мак-Каллум (The infrared and ultraviolet absorption spectra of 9-aci-nitrofluorene. Freeman Jeremiah P., McCallum Keith S.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 472—474 (англ.)

Для того, чтобы установить структуру 9-аци-нитрофлуорена были сняты его ИК- и УФ-спектры поглощения. В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения как свободных, так и слабо связанных гидроксильных групп. Полоса поглощения вал. кол. C—H похожа на широкую полосу поглощения в димерах жирных к-т. В области 1500—1600 *см*$^{-1}$ отсутствует поглощение, связанное с наличием нитрогрупп, но зато имеется полоса поглощения 1652 *см*$^{-1}$, приписанная двойной связи C = N. Это подтверждает строение I. Существование димерных молекул подтверждается смещением частоты 1652 *см*$^{-1}$ к 1622 *см*$^{-1}$ при дейтерировании, а в диоксане существуют только мономерные молекулы. УФ-спектр поглощения подобен спектрам флуоренона и его оксима (очень интенсивная полоса поглощения у 360 *мμ*) и сильно отличается от спектров других 9-замещ. флуоренов. Е. Покровский

21973. **Спектры поглощения тетрациклонов. IV.** Кон, Траккер, Беккер (The absorption spectra of tetracyclones. IV. Coan Stephen B., Trucker Donald E., Becker Ernest I.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 60—66 (англ.)

Сняты спектры поглощения 23 замещ. тетрациклонов (I), содержащих по 1, 2 и 4 заместителя в *n*-положениях фенильных колец. В случае монозамещ. I исследовано влияние метилмеркапто (II) и метилсульфонильной (III) групп на спектры поглощения. Найдено, что группа II в 2-фенильном кольце сдвигает пик у 512 *мμ* гиперхромно и батохромно, а в 3-фенильном кольце аналогичное воздействие испытывает пик 340 *мμ*. По своему влиянию заместители располагаются в ряд: $CH_3S>CH_3O>CH_3>Br>Cl,F$. Группа III в 2-фенильном кольце смещает пик 342 *мμ* батохромно и гиперхромно, в то время как пик у 510 *мμ* сдвигался к 505 *мμ* с повышением интенсивности. Группа III в 3-фенильном кольце вызывает гипсохромный и гипохромный сдвиг пика 342 *мμ*. Введение триметиламмониевой группы в 3-фенильное кольцо I мало влияет на максимум поглощения. У дизамещ. I введение групп в 2- и 5- и, в 3- и 4-фенильные кольца оказывало влияние на спектры поглощения, подобное влиянию однозамещенных, но сдвиги максимумов возрастали. Кривые для тетразамещ. I имели максимумы, лежащие между максимумами для дизамещ. I с теми же заместителями. Подтверждены первоначальные наблюдения (J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 228; РЖХим, 1954, 12617), что паразаместители в 2 или 5-фенильных кольцах влияют главным образом на максимум поглощения 512 *мμ*, в то время как *n*-заместители в 3 или 4-фенильных кольцах — на максимум 342 *мμ*. Максимум поглощения 262 *мμ* сдвигается при введении заместителя как в 2,5-, так и 3,4-фенильные кольца. Этот факт, по мнению авторов, указывает, что карбонильная группа не участвует в этом поглощении. Пик у 262 *мμ* приписывается *цис*-стильбеновой структуре. Синтезированы: 1,3-ди-(*n*-толил)-2-пропанон пиролизом-*n*-толилацетата кальция при 230—250° и давл. 5 *мм* рт. ст. с последующей перегонкой, выход 37%, т. пл. 53,2—54,4°; 1,3-ди-*n*-анизил-2-пропанон получен автоконденсацией этил-*n*-метоксифенилацетата по ранее описанной методике (Conant J. B., Blatt A. H., J. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**, 1227) с последующим разложением NH_4Cl + + HCl, выход 92%, т. пл. 80—82°; 4-метилмеркаптобензоин (IV) приготовлен перемешиванием CS_2, тиоанизола, $AlCl_3$ и фенилглиоксаля в течение 6 час. при 0° и разложением смеси льдом и HCl, выход 24,5%, т. пл. 129,8—130,5°; 4-метилмеркаптобензил получен кипячением в течение 1,5 часа **IV**, NH_4NO_3, и $Cu(C_2H_3O_2)_2$ в CH_3COOH, выход 63%, т. пл. 58,8—59°; 4-метилсульфонилбензил (**V**) приготовлен в 3 стадии: 1) перемешиванием в течение нескольких часов при 0—5° смеси тиоанизола, хлористого фенилацетила, $C_2H_2Cl_4$ и $AlCl_3$ и последующим разложением льдом и конц. HCl получен α-фенил-4-метилмеркаптоацетофенон (**VI**), выход 82,5%, т. пл. 99,4—99,8°; 2) кипячением **VI** в CH_3COOH и H_2O_2 в течение 20 час. синтезирован α-фенил-4-метилсульфонилацетофенон (**VII**), выход 44,5%, т. пл. 164,5—166° и 3) кипячением в течение 4 час. **VII**, SeO_2 в уксусном ангидриде получен **V**, выход 54%, т. пл. 131,8—132,3°; *n*-толуолсульфонил-4-триметиламмоний бензила приготовлен нагреванием в течение 1 часа 4-диметиламинобензила и метил-*n*-толуолсульфоната, выход 63%, т. пл. 229,4—229,9°. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 42311. О. Гайсинская

21974. Окраска и строение. I. О красителях с перекрещивающимися поглощающими системами. Хюниг, Швеберг, Шварц (Farbe und Konstitution I. Über Farbstoffe mit gekreuzten Absorptionssystemen. Hünig Siegfried, Schweeberg Hans, Schwarz Hans), Liebigs Ann. Chem., 1954, **587**, № 2, 132—145 (нем.)

Измерены спектры поглощения некоторых внутриионоидных ди- и трифенилметановых красителей, производных хинона и антрахинона, в р-рителях различной полярности (циклогексане, C_6H_6, ацетоне, $CHCl_3$, CH_3OH и CH_3OH с $HClO_4$). Исследованы: 4'4-бисдиметиламинофуксон (I), 4-диметиламинофуксон (II), 4'-диметиламинохинонметин-1,4 (III), 4,4'-бисдиметиламиноантрафуксон (IV), 4-диметиламиноантрафуксон (V), 4-диметиламиноантрахинометин-9, 10(**VI**). У всех этих красителей с увеличением полярности р-рителя окраска углубляется так, что их строение ближе к неполярной, чем к внутриионной форме. Производные бензохинона **I, II, III** окрашены глубже и больше изменяют окраску при повышении полярности р-рителя, чем производные антрона **IV, V** и **VI**, что связано с большой стабильностью хинонной формы в производных антрахинона. Кривые поглощения **I** и **IV** отличаются наличием перегиба, причем у **I** он расположен на коротковолновой ветви кривой, а у **IV** — на длинноволновой. Соотношение ε(макс.)/ε (перегиб) и λ(макс.) и λ (перегиб) в **I** растет с увеличением полярности р-рителя, а в **IV** падает. Обсуждая предположение о связи этого явления с возможным наличием в **I** и **IV** перекрещивающихся поглощающих систем (ППС) — одной, обусловленной электронными колебаниями от диметиламиногруппы до карбонильного кислорода (система аминофуксона), и другой — между положительной заряженной (в результате смещения электронной плотности на кислород) и нейтр. диметиламиногруппами (система малахитового зеленого), авторы приходят к выводу, что в случае **I** ППС нет. В **IV** уменьшение пространственных затруднений копланарному расположению антрахинонового ядра относительно фенильных групп при переходе от ковалентной формы к внутриионной, (в которой возможен поворот антрахинонового ядра вокруг его связи с центральным атомом углерода) приводит к появлению в р-ре двух стереоизомерных форм — плоской, в которой действие света возбуждает аминофуксонную систему, и неплоской, полностью внутриионизированной, в которой возбуждается система малахитового зеленого, причем кол-во неплоской формы растет с увеличением полярности р-рителя. Эфирный р-р *n*-диметиламинофениллития (из 40 *г* *n*-бромдиметиланилина) вводят в суспензию 20 *г* *n*-оксибензофенона в абс. эфире и перемешивают 20 час. без доступа влаги и O_2. Фиолетовый осадок промывают эфиром, растворяют в метанольном р-ре КОН и разбавляют водой. Бесцветный осадок К-соли 4-диметиламино - 4' - окситрифенилметилкарбинола взмучивают в водн. CH_3OH и растворяют приливанием ~10% HCl. Р-р приливают по каплям в 2 *л* р-ра NH_3 или K_2CO_3 при постоянном pH 8—9. Получается 18,5 *г* **II**-красные кристаллы, т. пл. 165° (из эфира). К бензольн. р-ру *n*-диметиламинобензофенонондихлорида, полученного из 7,5 *г* *n*-диметиламинобензофенона и 4,6 *г* $(CH_2COCl)_2$, прибавляют бензольный р-р 6,8 *г* антрона и кипятят 2,5 часа. Выпавшие через ночь кристаллы солянокислой соли отфильтровывают, растворяют в горячем метаноле и прибавлением разб. NH_4OH выделяют **V**, желто-коричневый кристалл., т. пл. 197,5—198° (из ацетонитрила). 7,5 *г* *n*-диметиламиноальдегида нагревают 10 час. с 10 *г* антрона в 150 *мл* $(CH_3CO)_2O$. Р-р упаривают до 30—50 *мл*, прибавляют 50 *мл* конц. HCl и кипятят в 5 *л* воды, прибавлением NH_4OH поддерживая слабощел. р-цию (в конце pH 5). Светло-красный осадок (**VI**) отсасывают и переосаждают таким образом еще 2 раза. Эфирный р-р *n*-диметиламинофениллития (из 20 *г* *n*-бромдиметиланилина) вливают в охлажд. до —70° эфирный р-р 22 *г* 4-формилфенилэтилаацетальдегидацеталя (полученного ранее по герм. пат. 566033) и медленно нагревают до 20°, после чего извлекают 4-диметиламино-4'-оксибензгидрол (**VII**) 10% HCl. Кис-

лый р-р постепенно вливают в большой объем разб. NH_4OH. Осадок **VII** растворяют в разб. NaOH, извлекают $CHCl_3$ окрашенные примеси, нейтрализуют под $CHCl_3$, отсасывают и кипятят с $CHCl_3$ до полного удаления примесей. Нагреванием **VII** в толуоле получают толуольный р-р **III**. Н. Спасокукоцкий

21975. Спектроскопические и другие свойства больших колец моно- и димерных бензцикланонов, полученных по реакции Фриделя-Крафтса при сильном разбавлении. Шуберт, Суини, Латуретт (Spectroscopic and other properties of large ring mono- and dimeric benzocyclanones prepared by a high-dilution Friedel — Crafts reaction. Schubert W. M., Sweeney W. A., Latourette H. K.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5462—5466 (англ.)

Получены по р-ции Фриделя — Крафтса при сильном разбавлении 1,2-бензациклооктен-1-он-3 (**I**, $n = 5$) из 6-фенилгексаноилхлорида, выход 67%; 1,2-(1′,3′-диметилбенз)-циклооктен-1-он-3 (**II**), из 6-(3,5-диметилфенил)-гексаноилхлорида, выход 54%; димерный кетон (**III**), выход 5% и тримерный кетон (**IV**), из 7-фенилгептаноилхлорида, выход 0,4%; из 8-фенилоктаноилхлорида получены, кроме полимера, следы неидентифицированного кристаллич. продукта; 10-фенилдеканоилхлорид дает с небольшим выходом парациклaнон (**V**, n-9) и его димер. УФ-спектры показывают, что фенильная и карбонильная группа **I** неполностью сопряжены. По-видимому, карбонильная группа в цикланонах выходит из плоскости кольца. Значительно более затруднен резонанс в оксиме **I**. Почти полностью отсутствует фенилкарбонильное взаимодействие в **IV**. В остальных полученных кетонах карбонильная и фенильная группы полностью сопряжены. В димере парацикланона (n-1) смещение $\lambda_{макс}$ в УФ-спектре объясняется пространственным взаимодействием двух сопряженных систем при параллельном расположении плоскостей фенильных колец. А. Золотаревский

21976. Присоединение протона к N-метилацетамиду. Белло (The protonation of N-methylacetamide. Bello Jake), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1341—1342 (англ.)

Изучены спектры р-ров N-метилацетамида (**I**) в HCl (**II**) и H_2SO_4 (**III**). Для р-ров 2 или 4 *M* **I** в 5 или 10 *M* **II**, а также р-ра **I** в конц. **III** не обнаружено поглощения при 2695 А. В области > 2400 А не обнаружено поглощения и для 2 *M* ацетамида и N-*н*-бутилацетамида в 5 *M* **II**. Поэтому автор считает ошибочным сообщение (Mizushima S., и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3490; Mizushima S. Structure of molecules and internal rotation. New York, 1954, p. 118) о полосе поглощения около 2695 А в кислых р-рах **I**, которая приписывалась иону $CH_3 — CO — NH_2CH_3$ сходному с CH_3COCH_3. Е. Шусторович

21977. Строение молекул производных аминоазобензола после присоединения к ним протона. Мак-Гуайр, Идзо, Цуффанти (The structure of protonated molecules of aminoazobenzene derivatives. McGuire W. S., Izzo T. F., Zuffanti Saverio), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 632—634 (англ.)

Измерены электронные спектры поглощения в области 220—450 *мμ* азобензола (**I**), 4-диметиламиноазобензола (**II**) и натриевой соли 4-(4′-диметиламинобензолазо) бензолсульфокислоты (метиловый — оранжевый) (**III**) в 95%-ном C_2H_5OH, нейтр. и насыщ. газообразной HCl. Сходство УФ-части спектров поглощения нейтр. и кислых р-ров **I** и **II** и **III** показывает, что их сопряженные системы **I**, **II** и **III** одинаковы и, следовательно, присоединение протона происходит по диметиламиногруппе. Н. Спасокукоцкий

21978. Влияние гелия на интенсивность спектров паров сложных ароматических соединений. Непорент Б. С., Солодовников А. А., Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 7, 951—952

В продолжение исследования влияния легких газов на коэфф. поглощения паров сложных ароматич. соединений (Непорент Б. С., Докл. АН СССР, 1950, **72**, 35; Ж. эксперим. и теор. физики, 1951, **21**, 172) изучено влияние He на интенсивность поглощения и флуоресценции паров 3-диметиламино-6-аминофталимида (**I**). Добавление He вызывает уменьшение коэфф. поглощения разреженных паров **I**, и при каждом из значений давлений паров **I** (0,15; 0,04 и 0,008 *мм* рт. ст.) имеет место «насыщение» уменьшения интенсивности флуоресценции (коэфф. поглощения), причем величина предельного ослабления увеличивается, а давление He, при котором это ослабление достигается, уменьшается по мере уменьшения собственной упругости паров исследуемого в-ва. Изменение интенсивности флуоресценции, возбужденной λ-435 *мμ*, совпадает с изменением коэфф. поглощения, так что явление связано с взаимодействием атомов He с невозбужденными молекулами **I**. Е. Шусторович

21979. Спектры поглощения кристалла метиленового голубого. Меланхолин Н. М., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 2, 247—250

Исследованы спектры поглощения микрокристаллов метиленового голубого (до 20 μ в поперечнике) в поляризованном свете. Благодаря различной ориентировке моноклинных кристалликов этого красителя, образующихся при испарении капли р-ра на стекле, получены компоненты спектра с поляризацией падающего света вдоль всех трех осей индикатриссы. Наиболее сильное поглощение обнаружено при поляризации света вдоль оси наибольшего показателя преломления, совпадающей с осью в кристалле. Полоса поглощения имеет максимум около 550 *мμ* и соответствует полосе в спектре р-ра вблизи 656 *мμ*. При поляризации света вдоль оси наименьшего показателя преломления обнаружен максимум около 620 *мμ*. Кривая поглощения для колебаний света, параллельного оси среднего показателя преломления, имеет максимум около 405 *мμ*. Кроме полос поглощения для колебаний, направленных вдоль осей индикатриссы кристалла, имеется еще одна полоса с максимумом около 490 *мμ*, соответствующая некоторому косому относительно осей индикатриссы направлению колебаний. Наличие этой полосы, по мнению автора, должно приводить к тому, что форма поверхности поглощения кристалла не похожа ни на эллипс, ни на овал, а скорее напоминает поверхности упругости кристаллов. Автор связывает полосу у 550 *мμ* с молекулярным поглощением красителя, называя остальные 3 полосы поглощения 620, 490 и 405 *мμ* чисто «кристаллическими». В. Броуде

21980. Концентрационные эффекты в растворах красителей цианинового ряда. Деркачева Л. Д., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 4, 410—418

Исследовались концентрационные изменения свойств псевдоизоцианина (**I**) в воде (**II**), глицерине (**III**) и этиловом спирте (**IV**). В **IV** и в слабых р-рах в **III** ($6 \cdot 10^{-6}$ *моль л*$^{-1}$) и **II** ($1{,}38 \cdot 10^{-5}$ *моль л*$^{-1}$) **I** находится в мономерном состоянии; при увеличении конц-ии **I** (и некоторых других красителей цианинового ряда) в **III** происходит димеризация ионов. Теплота диссоциации димеров составляет 13 ± 2 *ккал моль*$^{-1}$. Увеличение конц-ии красителя в **III** сопровождается смещением спектра люминесценции в сторону длинных волн. В **II** по мере увеличения конц-ии наряду с димерами образуются более сложные агрегаты, в которых число молекул кратно двум. Установлено изменение спектра люминесценции р-ра псевдоцианола в **II** при изменении длины волны возбуждающего света (конц-ия $6{,}9 \cdot 10^{-2}$ *моль л*$^{-1}$). Исследование

способности к ассоциации ряда цианиновых красителей показало, что увеличение объема облака π-электронов приводит к усилению ассоциации. А. Вартанян

21981. **Зависимость спектров органических соединений от диэлектрической постоянной среды. Клочков В. П.**, Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 4, 546—553

Для замещ. фталимидов с заместителями: 4-NH_2 — (**I**), 3,6-$(NH)_2$ — (**II**), 3-NH_2 — (**III**), 3-CH_3CONH — (**IV**), 3,6 — $(CH_3CONH)_2$ — (**V**), 3-CH_3NH — (**VI**), 3-OH — (**VII**), 3$(CH_3)_2NH$ — (**VIII**), 3,6-$[(CH_3)_2NH]_2$ — (**IX**), 3 — $(CH_3)_2NH$ — 6 — NH_2 (**X**) исследованы спектры поглощения (СП), а для **III, IX** и **X** — спектры флуоресценции (СФ) в парах и чистых и смешанных р-рителях со значениями диэлектрич. проницаемости D от 1,97 до 91. Приведены кривые зависимости $D = f\,(\ \ _{(\text{макс})}\ )$. Все кривые состоят из 2 ветвей: 1-й — для паров и р-рителей с малой D, где $\Delta\nu$ зависит от n среды [для неполярных р-рителей $\Delta\nu = k(n^2 - 1)/(2n + 1)$] и у **I** и **III** — **X** происходит в длинноволновую сторону, и 2-й — для р-рителей с высоким значением D, определяющим положение СП. У **I**—**IV** и **VIII**—**X** происходит перемена знака сдвига; сопоставление с данными других авторов для ряда в-в позволяет заключить, что направление сдвига определяется строением молекулы и, в частности, заместителями. Кривые СФ аналогичны кривым СП. А. Сергеев

21982. **Спектр поглощения нитрата уранила в водных растворах. Пант, Кханделвал** (The absorption spectrum of uranyl nitrate in aqueous solutions. Pant D. D., Khandelwal D. P.), Current Sci., 1956, **25**, № 8, 255—256 (англ.)

В спектре поглощения р-ра $(UO_2)(NO_3)_2$ (**I**) в воде, в дополнение к ранее известным 11 полосам в области 4860—3500 (Kasha M., J. Chem. Phys., 1949, **17**, 349), найдены 5 новых полос в области 3500—3150 А. Автор отвергает прежнее отнесение всех полос спектра **I** к одному электронному переходу и, в согласии со спектром твердого **I**, предполагает наличие не менее 3 различных электронных переходов с началом серий при 4860, 4600 и 3700 А. Постоянство $\Delta\nu$ для всех полос, послужившее основанием прежнего ошибочного отнесения, оказалось приближенным; $\Delta\nu$ изменяется от 620 до 780 *см*$^{-1}$. Е. Шусторович

21983. **Спектры катодолюминесценции галогенидов и окислов некоторых двухвалентных элементов и некоторых соединений XO_3. Саксена, Пант** (Cathodoluminescence spectra of halides and oxides of some divalent elements and of some — XO_3 compounds. Saksena B. D., Pant L. M.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (**B—C**) **15**, B222—B225 (англ.)

Изучены спектры катодолюминесценции CaF_2, ZnF_2, HgCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaJ_2, CdJ_2, HgO, CaO, SiO_2, ZnO, ZrO, ThO_2, $KClO_3$, $KBrO_3$, KJO_3, $NaTaO_3$, $CdSeO_3$, Na_2CO_3. Спектры почти всех в-в характеризуются широкими бесструктурными полосами в видимой области, которые распространяются в УФ-область для фторидов Zn и Cd. Для ThO_2 обнаружено несколько резких и диффузных полос в области 6500—4160 А, а также несколько дублетов с расстоянием между максимумами порядка 69 *см*$^{-1}$. Предполагается, что узкие полосы принадлежат Eu, присутствующему в соединениях Th в качестве примеси. Для сопоставления со спектром катодолюминесценции ThO_2 сфотографированы спектры люминесценции солей Eu, в которых обнаружены полосы в области 4500—4300 А и 4070—4020 А Никакой связи между спектрами катодолюминесценции и хим. структурой в-в не установлено. А. Мицкевич

21984. **Рентгеновские спектры, электронная структура и химическая связь. Феслер** (Röntgenspektrum, Elektronenstruktur und chemische Bindung. Faessler A.), Österr. Chem.-Ztg., 1956, **57**, № 1-2, 7—12 (нем.)

Обзорный доклад. Библ. 25 назв. Р. Баринский

21985. **Достижения рентгеновской спектроскопии в области исследования вещества. Блохин М. А.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 7, 770—779

Обзорный доклад. Библ. 27 назв. М. Д.

21986. **Нормальные координаты неплоских колебаний молекул типа этилена. Даулинг** (Normal coordinate treatment for the out-of-plane vibrations of ethylene-type molecules. Dowling Jerome M.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 284—288 (англ.)

В естественных колебательных координатах элементы g-матрицы, обратной матрице кинетич. энергии, могут быть вычислены по ф-ле $g_{tt'} = \Sigma_\alpha \mu_\alpha s_{t\alpha} s_{t'\alpha}$, где μ_α — величины, обратные массам атомов. Для неплоских деформационных колебаний и крутильных колебаний приводятся ф-лы, выражающие векторы **s** через геометрич. параметры равновесной конфигурации молекулы, и величины $g_{tt'}$ через эти параметры и массы атомов. Для молекул C_2X_4, C_2X_3Y, *цис*-$C_2X_2Y_2$, *асим*-$C_2X_2Y_2$, *транс*-$C_2X_2Y_2$, C_2X_2YZ, *цис*-, *транс*- и *асим*-C_2XYZW табулированы координаты симметрии, элементы матриц G и силовых постоянных F в этих координатах симметрии. Приводятся таблицы численных значений силовых постоянных для молекул C_2H_4, *асим*-$C_2H_2F_2$, *асим*-$C_2H_2Br_2$, *цис*-$C_2H_2Cl_2$, *транс*-$C_2H_2Cl_2$. Сопоставлены вычисленные и наблюденные частоты колебаний молекул C_2H_4, C_2H_3D, *асим*-$C_2H_2D_2$, *цис*-$C_2H_2D_2$, *транс*-$C_2H_2D_2$, C_2D_3H, C_2D_4, $CF_2 = CH_2$, $CF_2 = CHD$, $CF_2 = CD_2$, $CBr_2 = CH_2$, $CBr_2 = CHD$, $CBr_2 = CD_2$, *цис*-$C_2H_2Cl_2$, *цис*-C_2HDCl_2, *цис*-$C_2D_2Cl_2$, *транс*-$C_2H_2Cl_2$, *транс*-C_2HDCl_2, *транс*-$C_2D_2Cl_2$. Во всех случаях вычисленные и наблюденные частоты достаточно близки. Дана классификация частот по типам симметрии. М. Ковнер

21987. **Приближенный метод расчета средних квадратичных амплитуд расстояний между связанными атомами. Кимура, Кимура** (Approximate method in calculating mean-square amplitudes of bonded interatomic distances. Kimura Katsumi, Kimura Masao), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 362 (англ.)

Метод заключается в рассмотрении каждой связи как двухатомной молекулы. Среднее квадратичное отклонение $\langle \Delta r_1^2 \rangle = \Sigma_k L_{1k}^2 d_k$ (1), где L—матрица коэфф. формы колебаний и $d_k = (h/8\pi^2\nu_k) \coth (h\nu_k/2kT)$ (2). Если частота ν_1 характеристична, то L_{11}^2 в (1) велико по сравнению с остальными L_{1k}^2 и $L_{11}^2 F_{11} \approx 1$, $L_{11}^2 (G^{-1})_{11} \approx 1$ (3), где F, G^{-1} — матрицы потенциальной и кинематич. энергии. В этом случае вместо (1) $\langle \Delta r_1^2 \rangle = L_{11}^2 d_1 = G_{11} d_1$ (4). Ур-нием (4) можно пользоваться и в том случае, когда ν_1 не характеристична, но выполнено второе ур-ние (3). В частности, деф. кол. не сказываются на значениях $\langle \Delta r^2 \rangle$ для вал. кол. Приводятся численные значения $\langle \Delta r^2 \rangle$, найденные по ф-ле (4) для 13 различных связей. Использование (4) не требует знания силовых постоянных. М. Ковнер

21988. **Связь неплоских деформаций в нитратах и карбонатах со структурой арагонита. Дишиус** (Coupling of the out-of-plane bending mode in nitrates and carbonates of the aragonite structure. Decius J. C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1290—1294 (англ.)

Более подробное изложение предыдущих работ (РЖХим, 1955, 23071, 25601). М. Ковнер

21989. **Колебательные спектры ионов формиата, ацетата и оксалата. Ито, Бернстейн** (The vibratio-

nal spectra of the formate, acetate, and oxalate ions. Ito K., Bernstein H. J.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 2, 170—178 (англ.)

Получены ИК-спектры в области 3—35 μ твердых щел. солей муравьиной (I), легкой и тяжелой уксусной (II) и щавелевой (III) к-т и их водн. р-ров в H_2O и D_2O и спектры комб. расс. и водн. р-ров I, II и III с определением степени деполяризации. Для II в р-ре дано следующее отнесение частот основных колебаний (вторая цифра D_3COO^-) в *см*$^{-1}$: a_1 ν_1 вал. кол. С — Н 2935, 2111, ν_2 деф. кол. CH_3 1344, 1085, ν_3 вал. кол. С — О 1413, 1406. ν_4 вал. кол. С — С 926, 883, ν_5 деф. кол. СОО 650, 619; b_1 ν_7 вал. кол. С — Н 3010 или 2981, 2264 или 2231, ν_8 вал. кол. С — О 1556, 1545, ν_9 деф. кол. CH_3 1429, 1047, ν_{10} деф. кол. CH_3 1020, 832, ν_{11} деф. плоск. кол. СОО 471, 419; b_2 ν_{12} вал. кол. С — Н 2981 или 3010, 2231 или 2264, ν_{13} деф. кол. CH_3 1456, 1031, ν_{14} деф. кол. CH_3 1052, 940, ν_{15} деф. неплоск. кол. СОО 621, 526. Крутильное колебание a_2 ν_6 не наблюдалось. Для III дано отнесение в водн. р-ре (в скобках для твердого III): a_{1g} ν_1 вал. кол. С — О 1488, 0,3 (*р*), ν_2 деф. кол. СОО 904, ν_3 вал. кол. С — С 445; b_{1g} ν_4 вал. кол. С — О 1660, ν_5 плоск. деф. кол. СОО 300; b_{2g} ν_6 деф. неплоск. кол. СОО 1305; b_{1u} ν_8 деф. неплоск. кол., СОО 500 (507); b_{2u} ν_9 вал. кол. С — О 1555 (1640, 1405, расщепление вследствие резонанса Ферми), ν_{10} деф. плоск. кол. СОО 160; b_{3u} ν_{11} вал. кол. С — О 1300 (1319), ν_{12} деф. кол. СОО 766 (766). Для I дано отнесение (первое — ИК-спектр водн. р-ра, второе — твердой К-соли, в скобках — спектр комб. расс. $a_1\nu_1$ вал. кол. С — Н 2803, 2841 (2803), ν_2 вал. кол. С — О 1351, 1366 (1349), ν_3 деф. кол. СОО 760, 772 (762); b_1 ν_4 вал. кол. С — О 1585, 1567, ν_5 деф. кол. СОО или деф. плоск. кол. С—Н 1383, 1377 (1380); b_2 ν_6 деф. кол. СОО или деф. внеплоск. кол. С—Н 1069, 1073 (1066 0,8 D). Все остальные частоты интерпретированы как обертоны и составные тоны. Вычисления по правилу произведений и поляризация линий соответствуют предложенному отнесению. Е. Покровский

21990. О характеристической ИК-полосе ацеталя. Брюгель, Остер (Über eine charakteristische IR-Bande der Acetale. Brügel W., Oster R.), Angew. Chem., 1956, 68, № 13, 441 (нем.)

Так как характеристич. полосы поглощения групп С—О—С—О—С у 1060—1120 и 1090—1140 *см*$^{-1}$ в ацеталях часто перекрываются другими интенсивными полосами поглощения, то авторы, сопоставив спектры 15 ацеталей, предложили использовать для их идентификации характеристич. полосу поглощения 2820—2830 *см*$^{-1}$. Эта полоса и расположенные рядом полосы поглощения вал. кол. групп СН у 2850 *см*$^{-1}$ легко разрешаются с призмой NaCl. При исследовании аминов, альдегидов и т. п. необходимо идентифицировать весь спектр, так как у них также наблюдаются полосы поглощения у 2820—2830 *см*$^{-1}$. Е. Покровский

21991. О карбонильной частоте замещенного ненасыщенного пятичленного лактона. Брюгель, Дьюри, Штенгель, Зутер (Zur Carbonyl-Frequenz substituierter ungesättigter 5-Ringlactone. Brügel W., Dury K., Stengel G., Suter H.), Angew. Chem., 1956, 68, № 13, 440 (нем.)

В $\Delta^{3,4}$ ненасыщ. лактонах оксимасляной к-ты с заместителями в положении 2: = СН — C_6H_5, = СН — — $(C_6H_4N(CH_3)_2$, =СН—C_4H_3O и =СН—OC_2H_5 — частота карбонильной связи смещена от 1790 *см*$^{-1}$ в лактоне оксимасляной к-ты к 1750 ± 3 *см*$^{-1}$ (в жидком и твердом состояниях). Смещение объясняется влиянием семициклич. двойной связи. Е. Покровский

21992. О карбонильной частоте насыщенного пятичленного лактона с электроотрицательными заместителями в γ-положении. Брюгель, Штенгель, Рейхенедер, Зутер (Zur Carbonyl-Frequenz gesättigter 5-Ringlactone mit elektronegativen Substituenten in γ-Stellung. Brügel W., Stengel G., Reicheneder F., Suter H.), Angew. Chem., 1956, 68, № 13, 441 (нем.)

При наличии электроотрицательных заместителей (R) в насыщ. лактоне оксимасляной к-ты в γ-положении наблюдается повышение частоты карбонильной связи от 1770 до 1780 *см*$^{-1}$ для R —SH, 1787 *см*$^{-1}$ для R = $COOCH_3$, R = — S — C_6H_5, R = $SCOCH_3$; 1800 *см*$^{-1}$ для R = Cl, R = C≡N, R = COOH. При растворении в CCl_4 указанные частоты колебаний понижались на 10—15 *см*$^{-1}$. Е. Покровский

21993. Инфракрасные спектры триметилгидразина и продуктов его окисления. Олсен, Крус (Infrared spectra of trimethylhydrazine and its oxidation products. Olsen Allen L., Kruse Howard W.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 5, 1106—1107 (англ.)

Получен ИК-спектр паров триметилгидразина (I) в области 2—15μ, а также продукта его окисления. В спектре последнего наблюдались отчетливые полосы 3400 и 1650 *см*$^{-1}$, относимые авторами к парам воды, остальной спектр соответствовал метилендиметилгидразину. Авторы полагают, что различие между найденным в этой работе спектром триметилгидразина и опубликованным ранее (РЖХим, 1955, 9033) обусловлено тем, что в цитированной работе изучался частично окисленный I. Ю. Егоров

21994. Циклические аминоацилоины. II. Пространственные ограничения для трансаннулярного взаимодействия N и C_{CO}. Леонард, Оки (Cyclic aminoacyloins. II. F-strain limitation of transannular interaction between N and C_{CO}. Leonard Nelson J., Oki Michinori), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 13, 3463—3465 (англ.)

Исследовалось трансаннулярное взаимоде ствие (ТВ N и С карбонила в циклич. аминоацилоинах (I а — г). (Сообщение I, РЖХим, 1955, 42850) в зависимости от характера заместителя при азоте (R). Из сравнения ИК-спектров соединений I а — г (в CCl_4) следует, что с увеличением объема RTB уменьшается. Отсутствие в ИК-спектрах перхлоратов I а, б, в поглощения в области 6 μ объясняется существованием их в трансаннулярной четвертичной форме (II). Перхлорат I г дает характерное для С = О поглощение. Уменьшение значения рK_a' в р-рителях при переходе от 66%-ного $(CH_3)_2NCHO$ к воде для Iа, б и увеличение рK_a' — для I в, г так же объясняется наличием ТВ в молекулах двух первых в-в и отсутствием этого взаимодействия у I в, г. В водн. р-рах указанные выше соединения существуют в моноциклич. форме; вывод этот следует из близости рK_a' для циклич. ацилоинов (у которых отсутствует ТА) и рK_a' для I а—г. Авторы подтверждают данные (РЖХим, 1954, 30492) об отсутствии взаимодействия между СО-группой и третичным амином в случае, если это взаимодействие межмолекулярное и имеются стерические препятствия. Смесь 32 *г* изопропиламина, 132 *г* K_2CO_3, 242 *г* $CH_2JCH_2CH_2COOC_2H_5$ (III) в 1 *л* спирта кипятят 24 часа. После обычной обработки получают ди-(γ-карбоэтоксипропил)-изопропиламин (IV), выход 39%, т. кип. 116°/0,3 *мм*, n_D^{20} 1,4448, d_4^{30} 0,9695. К 11 *г* Na в 1 *л* кипящего ксилола добавляют 26,3 *г* IV в 100 *мл* ксилола в те-

чение 5 час.. кипятят еще 30 мин. и при охлаждении (лед + соль) подкисляют CH_3COOH, затем добавляют воду, водн. слой насыщают K_2CO_3, органич. слой отделяют и перегоняют. Получают **Ia**, выход 60%, т. кип. 85—87°/0,9 *мм*, n_D^{20} 1,4986, перхлорат, т. пл. 134—135° (из сп.-эф.). Из 242 *г* **III**, 36 *г* *трет*-бутиламина, 138 *г* K_2CO_3 в 750 *мл* спирта получают вышеуказанным способом ди-(γ-карбоэтоксипропил)-*трет*-бутиламин (**V**), выход 20%, т. кип. 115—120°/0,25 *мм*, n_D^{20} 1,4484, d_4^{28} 0,9702. Обрабатывают 29,9 *г* **V** 11 *г* Na, как в предыдущем случае, получают **Iг**, т. кип. 101°/0,7 *мм*, n_D^{30} 1,4908. Перхлорат, т. пл. 136—137° с разлож. (из сп.-эф.). *n*-толуолсульфоновая соль, т. пл. 138—139° (из сп.-эф.). Э. Мистрюков

21995. Константы диссоциации пептидов. II. Влияние оптической конфигурации на инфракрасные спектры пептидов, содержащих одну амино- и одну карбоксильную группу. III. Влияние оптической конфигурации на инфракрасные спектры полифункциональных пептидов. IV. Изомерные аланилаланины. Элленбоген (Dissociation constants of peptides. II. The effect of optical configuration of the infrared spectra of peptides containing one amino and one carboxyl group. III. The effect of optical configuration on the infrared spectra of polyfunctional peptides. IV. The isomeric alanylalanines. Ellenbogen Eric), J. Amer., Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 363—366, 366—368, 369—372 (англ.)

II. Получены ИК-спектры поглощения пептидов, содержащих одну амино- и одну карбоксильную группы: глицилаланина (*l,d*) (**I**), аланилглицина (*l,d*) (**II**), глицилаланилглицина (*l,d*) (**III**), триаланина (3 *l*, *lld*, *ldl*, 3*d*) (**IV**), тетрааланина (4 *l*, *lldl*, *ldll*, *dlll*) (**V**) в области 5000—1400 $см^{-1}$ в нуйоле и 1400—625 $см^{-1}$ в фторированных углеводородах. Дано пробное отнесение частот (в $см^{-1}$) вал. кол. NH, участвующих в водородной связи, 3030—3450; вал. кол. CH 2830—2980; вал. кол. NH групп NH_3^+ 2000—2118; вал. кол. C = O, CN 1565—1650, вал. кол. C = O, участвующих в водородной связи, 1650—1678; вал. кол. CN и деф. кол. NH 1240—1560 $см^{-1}$; симм. COO^- 1470—1472; деф. кол. CH 1404—1496; вал. кол. CNC 983—1020 и 766—778; деф. кол. CH, CH_3 910—966; деф. кол. CH, NH 702—736. Спектры поглощения **I, II,** и **III** при изомеризации не изменяются, а для **IV** и **V** наблюдаются заметные изменения даже при изомеризации только у одного асимметричного атома. При изменении симметрии **IV** 3*l* и 3*d* в ИК-спектре поглощения никаких изменений не наблюдалось.

III. Получены ИК-спектры следующих пептидов, содержащих 2 амино- и 2 или 3 карбоксильных группы: аланиллизилаланин (3 *l*, *lld*, *ldl*) (**VI**), аланиллизилдиаланин (4 *l*, *ldll*) (**VII**), аланиллизилтриаланин (5 *l*, *ldlll*) (**VIII**), α-аланилглутаминовая к-та (*ll*, *ld*) (**IX**), α-глутамилаланин (*ll*, *ld*) (**X**) α-глутамилглутаминовая к-та (*ll*, *ld*) **XI** и γ-глутамилглутаминовая к-та (*ll*,*dd*) (**XII**), снятых в области 5000—625 $см^{-1}$ в нуйоле и фторированных углеводородах. На основе приведенных выше данных дано отнесение частот (в $см^{-1}$) вал. кол. NH, участвующих в водородной связи, 2995—3450; вал. кол. CH 2790—2980, вал. кол. NH группы NH_3^+ 1970—2070; вал. кол. CO, CN 1567—1650; вал. кол. CO, участвующих в водородной связи, 1640—1725; вал. кол. CN и деф. кол. NH 1250—1555; деф. кол. CH 1398—1453; вал. кол. CNC 992—1026 и 762—785; деф. кол. CH, CH_2 908—957; деф. кол. CH, NH 700—735. Более диффузный характер спектров **X — XII** (*ld*) по сравнению со спектрами их стереоизоляторов (*ll*) объясняется возможностью образования как меж-, так и сильной внутримолекулярной водородной связи.

IV. Измерены константы ионизации групп COOH и NH_2 4 стереоизомеров аланилаланина (*ll*, *dd*, *dl* и *ld*) при т-рах 8,7, 25 и 36,8° и постоянной ионной силе 0,100, а также получены ИК-спектры перечисленных в-в. Из значений p*K′* рассчитаны $\Delta F°$, $\Delta H°$, $\Delta C_p°$ и $\Delta S°$ ионизации обеих групп при 25 и 37° квадратичным (1) и линейным (2) методами. Отмечено, что *ll*- и *dd*-пептиды (**XIII**), а также *ld*- и *dl*- (**XIV**) имеют одинаковые термодинамич. свойства и ИК-спектры, но свойства **XIII** существенно отличаются от **XIV**. Это объясняется различными условиями взаимодействия атомов H, находящихся у асимметрич. атомов C. При 25 и 37° (в скобках) для **XIII** и **XIV** при ионизации COOH: $\Delta F°$ 4498 (4655), 4250 (4450), $\Delta H°$ —369 (1905), —1111 (—298), $\Delta C_p°$ 175,2 (182,3), 66,4 (69,1), $\Delta S°$—16,1 (—8,9), —18,0 (—15,3); при ионизации NH_2: $\Delta F°$ 11079 (11224), 11299 (11364), $\Delta H°$ 8603 (6321), 9557 (9773); $\Delta C_p°$ —186,4 (—193,9), 17,7 (18,4), $\Delta S°$ —8,3 (—15,8), —5,8 (—5,1). Вычислены изменения ΔF, ΔH, ΔC_p и ΔS при изомеризации **XIII** в **XIV**. Автор приходит к выводу, что *транс*-конфигурация пептидной цепочки выгоднее чем *цис*-. Значения ΔS ионизации указывают на значительное влияние р-рителя на диссоциацию. Предлагается следующее отнесение частот ИК-спектров **XIII** и **XIV** (в скобках) в $см^{-1}$: вал. кол. NH, участвующих в водородной связи, 3208 (3355) и 3049 (3177); вал. кол. CH 2967 (2996) и 2932 (2979, 2927, 2835, 2787); вал. кол. NH, группы NH_3^+ (2082), вал. кол. CO, CN 1610 (1625), 1555 (1565); вал. кол. CO, участвующих в водородной связи, 1685 (1670); вал. кол. CN и деф. кол. NH 1528 (1517), 1287 (1280), 1262; деф. кол. CH 1460 (1450); 1407 (1414); вал. кол. CNC 1008 (993, 776); деф. кол. CH, CH_3 956 (946), 942 (917), 912, деф. кол. CH, NH 732 (721), 680 (688). Сообщение I см. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5198. Е. Покровский

21996. Инфракрасные спектры стероидов. II. Влияние растворителя на положение карбонильных частот. Тарпли, Витьелло (Infrared spectra of steroids. II. The influence of the solvent on carbonyl frequency correlations. Tarpley William, Vitiello Cecelia), Appl. Spectroscopy, 1955, **9**, № 2, 69—77 (англ.)

Исследуется область карбонильных частот (1600—1800 $см^{-1}$) в ИК-спектрах р-ров в CS_2 (**I**), CCl_4 (**II**), $CHCl_3$ (**III**), CH_2Br_2 (**IV**), $CHBr_3$ (**V**) и минеральном масле (**VI**) 56 стероидов. Найдено, что в несопряженных 3-кетостероидах типа андростанол-17 β-он-3, андростандион-3,17, частоты C = O расположены в **I** между 1713—1717 $см^{-1}$, в р-ре **III, IV** снижаются на ~ 8 $см^{-1}$, а в **V** и **VI** в области 1701—1706 $см^{-1}$. Сопряженные 3-кетостероиды имеют в р-ре **I** частоты 1677—1681 $см^{-1}$ с понижением на 15 $см^{-1}$ в **III, IV,** а в **V** 1659—1665, в **VI** 1660—1681 $см^{-1}$. Для $\Delta^{1,4}$-3-кетостероидов частоты C = O расположены у 1665—1671 в **I, II** с понижением в **III—V** до 1660—1662 и 1658—1668 в **VI.** У несопряженных кетостероидов частоты составляют 1711 (**I**), 1714 (**I, II**) и 1711 (**VI**) для C = O в насыщ. кольце и 1735 (**I**), 1738 (**II**) и 1736 (**VI**) для C = O ацетатной группы. Сопряженные 7-кетостероиды имеют частоты 1674—1677 (**I**), 1678—1682 (**II**) с понижением в **III—V** до 1666—1668 $см^{-1}$. У несопряженных 11-кетостероидов частоты равны 1698—1705 (**II—IV**), 1691—1698 (**VI**), а у несопряженных 12-кетостероидов 1708—1711 (**I**), 1706—1713 (**II**) с понижением до 1695—1705 $см^{-1}$ в **III—V.** Для сопряженных 12-кетостероидов характерны полосы C = O : 1681—1683 (**I, II**), 1666—1670 (**V**) и 1650—1693 $см^{-1}$ в **VI.** Следует отметить, что различие между Δ^4-3-и Δ^9-12-кетостероидами можно установить по их различному смещению полос CO в **III, IV** : Δ^4-3-(1678—1663), Δ^9-12-(1681—1673 $см^{-1}$). 17-кетостероиды имеют полосы при 1742—1745 (**I, II**) с понижением в

III—V на 9 *см*$^{-1}$ и расширением области в **VI** на 1710—1745 *см*$^{-1}$. Несопряженные 20-кетостероиды имеют частоты 1706—1709 *см*$^{-1}$ (**I, II**) с понижением в других р-рителях до 1694—1707 *см*$^{-1}$; у сопряженных 20-кетостероидов частота понижается до 1669 (**I**), 1662 (**III—VI**). В стероидах, содержащих карбонильную группу в боковой цепи (положение 22, 24, 25), наблюдаются частоты 1704—1707 *см*$^{-1}$ (**I, II**) (положение 22) и на 11—12 *см*$^{-1}$ выше для 24, 25-кетостероидов. Для стероидных к-т в р-ре **I** характерна полоса 1700—1708 *см*$^{-1}$ с повышением при удлинении боковой цепочки. В метиловых эфирах полоса $C=O$ найдена в **I, II** у 1739—1741 *см*$^{-1}$ с понижением частоты на 10—12 *см*$^{-1}$ в **III—VI**. Полосы ацетатов наблюдаются в р-рах **I, II** при 1733—1738 *см*$^{-1}$, а у бензоатов при 1717—1723 (**I, II**), 1710—1712 (**III, V**), 1707—1709 (**V, VI**). Сообщение I см. W. Tarpley and C. Vitiello, Anal. Chem. 952, **24**, 314. Ю. Егоров

21997. Инфракрасные спектры поглощения производных 16, 17-эпоксистероидов. Меда, Камерино, Альберти, Верчеллоне (Spettri di assorbimento infrarosso di 16, 17-epossi-steroidi. Meda Francesco, Camerino Bruno, Alberti Carlo G., Vercellone Alberto), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 1-2, 41—50 (итал.)

Для 12 стероидов из класса Δ^4-прегненов измерены ИК-спектры поглощения в области 6—12,5 μ. Для определения по спектру наличия в стероидах эпоксигруппы в положении 16—17 применен статистич. метод. Изучена корреляция двух событий: наличие или отсутствие в спектре одной из 11 измеренных во всех стероидах полос поглощения в областях 7,75—8,5 и 10,7—12,5 μ и наличие или отсутствие в соединении эпоксигруппы. Из средних значений вероятностей всех событий вычислен коэфф. корреляции, который оказался наибольшим (+1) для полосы, лежащей в области 11,6—11,8 μ. Эта полоса может служить для идентификации эпоксигруппы. А. Мицкевич

21998. Инфракрасные спектры и кристалличность. Часть II. $\alpha\omega$-дикарбоновые кислоты. Кориш, Дейвисон. Часть III. Полиэтиленгликоль. Дейвисон (Infrared spectra and crystallinity. Part II. $\alpha\omega$-dicarboxylic acids. Corish P. J., Davison W. H. T. Part III. Poly (ethylens glycol). Davison W. H. T.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2431—2436, Sept., 3270—3274 (англ.)

II. Получены ИК-спектры в области 3500—670 *см*$^{-1}$ дикарбоновых к-т $CO_2H\,[CH_2]_n\cdot CO_2H$ с $n=2$—8, 10, 14 и 16 в кристаллич. состоянии и в расплаве. При плавлении у всех к-т полоса ν(OH) 2700 *см*$^{-1}$ смещается к 3200 *см*$^{-1}$, δ(OH) 930 *см*$^{-1}$ исчезает, частота ν(CO) 1700 *см*$^{-1}$ повышается до 1730 *см*$^{-1}$, $\delta(CH_2)_n$ 804 *см*$^{-1}$ смещается до 733—720 *см*$^{-1}$. Изменения в спектрах расплава объясняются нарушением плоской *транс*-конфигурации и димерной ассоциации чере водородные связи. Авторы считают, что образуется бесконечная цепь с более рыхлыми водородными связями. Полиморфизм глутаровой к-ты проявляется в уменьшении частоты $\delta\,[CH_2]_n$ от 762 для β-формы до 754 *см*$^{-1}$ для метастабильной α-формы, получаемой из расплава. Это рассматривается как указание на отклонение от плоской конфигурации в β-форме.

III. Исследованы ИК-спектры поглощения полиэтиленгликоля (**I**): расплавленного, кристаллич., ориентированного прокаткой между пластинками AgCl и после рекристаллизации в кювете из NaCl, в виде прессованных дисков в KBr. Ориентированные образцы изучались в поляризованном свете. Сопоставление со спектром дихлорэтана показывает, что группы $O(CH_2)_2O$ в **I** находятся в основном в повернутой форме, которая сохраняется при плавлении. Дано следующее отнесение частот (в *см*$^{-1}$) для этих групп при симметрии C_2 1061 и 1120 (антисимм. и сим. вал. кал. С — О — С»; 1100 (вал. кол. С — С класс *A*); 844 (*B*), 947 (*A*), 960 (*B*), 1145 (*B*), 1237 (*A*), 1280 (*B*), 1344 (*B*), 1362 (*A*), 1455 (*A*), 1470 (*B*) (деф. кол. $(CH_2)_2$). Данные по дихроизму полос поглощения подтверждают отнесение и соответствуют ориентации цепей наклонно по отношению к направлению растяжения, что находится в согласии с результатами рентгеноструктурного анализа, указывающими на сильно сжатую спиральную структуру. Вращение в расплаве осуществляется вероятно, главным образом, вокруг связей CO. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 53672. Е. Покровский

21999. Определение структуры хлоратов металлов при помощи инфракрасной спектроскопии. Роккиччоли (Détermination de la structure de chlorates métalliques par spectrographie d'absorption infrarouge. Rocchiccioli Claude), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 25, 2922—2926 (франц.)

Получены ИК-спектры поглощения в области 270—1900 *см*$^{-1}$ 15 хлоратов металлов $MClO_3$ с M = Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Nd, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd и Pb. Во всех спектрах наблюдалось 6 полос поглощения: 3 деф. кол. и 3 вал. кол. (δ_{12} и $_{23}$). В $MClO_3$ симметрия иона ClO_3 (C_{3v}) искажается и вырожденные колебания δ_{12} и ν_{23} расщепляются на два (в *см*$^{-1}$): 480 на 458—483 и 480—505; 970—990 на 950—968 и 970—1028. Невырожденные колебания δ_3 и ν_1 наблюдаются у 610 (602—626) и 930 (892—938) *см*$^{-1}$ сооответственно. Расщепления частоты 480 *см*$^{-1}$ не наблюдается при M — Na, K и Ni. Из полученых данных следует, что ион ClO_3^- в хлоратах имеет пирамидальную структуру, но атом Cl не расположен на перпендикуляре к плоскости, образованной тремя атомами O. Для $KClO_3$ из значения $\nu_{23}=976$ *см*$^{-1}$ на основании валентно-силовой схемы найдено $f_{\text{Cl—O}}=5{,}4\cdot10^5$; $d_{\text{OClO}}=0{,}54\cdot10^5$; угол α (между высотой пирамиды и ребром Cl—O) 52°. Е. П.

22000. Инфракрасный спектр карбонилгидрида кобальта. Эджелл, Маш, Галлуп (The infrared spectrum of cobalt carbonyl hydride. Edgell Walter F., Magee Charles, Gallup Gordon), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 17, 4185—4188 (англ.)

Получен ИК-спектр $HCo(CO)_4$ (**I**) в области 2—33 μ. В гипотетич. структуре $Co(CO)_4$, где все группы CO равноценны, большинство колебаний должно быть неактивно в ИК-спектре, но атом H возмущает эту структуру. Из соответствия сильных и слабых частот в спектре **I** колебаниям активным и неактивным в ИК-спектре $Ni(CO)_4$ (**II**), авторы заключают, что возмущающее действие атома H в **I** на тетраэдрич. структуру $Co(CO)_4$ достаточно, чтобы сделать все виды колебаний активными, но недостаточно, чтобы расщепить вырожденные колебания и сделать их наблюдаемыми в условиях опыта. Сравнение спектров **I**, **II** и $Co(CO)_3NO$ позволило отнести все полосы **I**, кроме одной сильной полосы при 703 *см*$^{-1}$, которую авторы относят к колебанию с участием атома H. Это подтверждается спектром иона $Co(CO)^{-4}$ (РЖХим, 1956, 24840), где имеется интенсивная полоса 555 *см*$^{-1}$, ожидаемая для деф. кол. С—О в тетраэдрич. ионе, но нет полосы, соответствующей полосе **I** 703 *см*$^{-1}$. В спектре **I** нет линий, отвечающих вал. кол. О—Н. Авторы предлагают для **I** мостиковую модель A, где атом H образует слабые ковалентные связи с атомом Co и атомами C и O трех групп CO, причем связи с O слабее, чем с C. В общем случае такое состояние описывается 8-центровой мол. орбитой. Е. Ш.

22001. Новые экспериментальные исследования расщепления в инфракрасном спектре кристалла $K_4[Fe(CN)_6]$, полосы C≡N, обнаруженной в водном растворе этой соли. Бонино, Фаббри (Nuove indagini sperimentali sulla risoluzione nello spettro del cristallo della banda ultrarossa riferibile ai gruppi CN riscontrata nelle soluzioni acquose di ferrocianuro de potassio. Bonino G. B., Fabbri G.), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, 20, № 4, 414—418 (итал.)

Получен ИК-спектр поглощения кристалла $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ в области полосы C≡N (2041 *см*$^{-1}$). В этой области должно наблюдаться расщепление трижды вырожденных частот группы C≡N иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$, наблюдаемых в водн. р-ре. При большом разрешении полоса р-ра с максимумом при 2041 *см*$^{-1}$ расщепляется в кристалле $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ на 9 частот (в *см*$^{-1}$) 2094, 2076, 2062, 2052, 2044, 2032, 2027, 2004, 1985, а в кристалле безв. $K_4[Fe(CN)_6]$: 2094, 2073, 2062, 2050, 2044, 2031, 2026, 1985. Е. Никитин

22002. Инфракрасные спектры поглощения неорганических координационных комплексов. V. Валентные колебания NH в координационных соединениях. Сватос, Керран, Куальяно. VI. Молекулярная структура 1,2-диметилмеркаптоэтана и его внутрикомплексных соединений. Суини, Мидзусима, Куальяно. VII. Структурный изомеризм нитро- и нитритопентаммина кобальтхлоридов (III). Пенленд, Лейн, Куальяно. VIII. Нормальные колебания иона тетрацианоплатината. Суини, Накагава, Мидзусима, Куальяно (Infrared absorption spectra of inorganic coördination complexes. V. The N—H stretching vibration in coördination compounds. Svatos G. F., Curran Columba, Quagliano J. V. VI. The molecular structure of 1,2-dimethylmercaptoethane and its metal chelate compounds. Sweeny D. M., Mizushima San-ichiro, Quagliano J. V. VII. Structural isomerism of nitro- and nitritopentamminecobalt (III) chlorides. Penland R. B., Lane T. J., Quagliano J. V. VIII. Normal vibrations of tetracyanoplatinate (II) ion. Sweeny D. M., Nakagawa Ichiro, Mizushima San-ichiro, Quagliano J. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6159—6163; № 24, 6521—6522; 1956, 78, № 5, 877—889, 889—892 (англ.)

V. Получены ИК-спектры координационных комплексов металлов Co, Cu, Au, Ni, Cr, K, Zn, Fe и Pt с молекулами, содержащими связи NH. При образовании связей азот — металл (N—M) увеличивается полярность связи NH, что приводит к усилению поглощения. При гидратации исследуемых комплексов, если молекулы координационной воды имеют полосы поглощения у 3500 *см*$^{-1}$, частота колебаний N—H изменяется мало. Когда полосы поглощения лежат в области более низких частот, изменения поглощения групп N—H могут быть значительными. Смещение частот вал. кол. при образовании координационных комплексов увеличивается с увеличением заряда комплекса и ковалентного характера связи. Изменения, связанные с образованием межмолекулярных водородных связей, значительно меньше, чем влияние связей N—M. Спектры поглощения салицилальдиминовых комплексов с Ni и Co показывают, что эти комплексы имеют квадратную плоскую *транс*-конфигурацию. Связь N—Ni в этих комплексах прочнее, чем связь N—Cu. Полосы поглощения N—M находятся у 450 *см*$^{-1}$ для Cu и у 470 *см*$^{-1}$ для Ni. В р-рах $CHCl_3$ связь N—M ослабляется. Е. Покровский

VI. С целью изучения различия между конфигурациями свободной молекулы 1,2-диметилмеркаптоэтана (I) и той же молекулы во внутрикомплексных соединениях исследованы ИК-спектры I в твердом и жидком состояниях, а также ИК-спектры координационных соединений I с $PtCl_2$, $PdCl_2$, $CuCl_2$, $HgCl_2$, CdJ_2 и $Ni(SCN)_2$. Спектр I в твердом состоянии значительно беднее, чем в жидком, и может быть приписан вытянутой форме молекулы I, в то время как в жидкой фазе имеются как вытянутая, так и повернутая формы. В спектре внутрикомплексных соединений не наблюдается ни одной линии, характерной только для вытянутой формы, так что в этих комплексах молекула I имеет повернутую форму, как этого и следовало ожидать из стереохим. соображений. В частности, в спектре твердого I наблюдается полоса 735 *см*$^{-1}$, отвечающая деформационному колебанию группы CH_2 в *транс*-форме, а в спектре комплекса вместо нее имеются две полосы 900 и 845 *см*$^{-1}$, отвечающие тому же колебанию в повернутой форме; в спектре жидкого I присутствуют все три полосы. Проведено также частичное отнесение других частот. О. Птицын

VII. Получены ИК-спектры поглощения нитропентаминокобальтхлорида III (II) и нитритопентаминокобальтхлорида (III) (III) в твердом состоянии. Свежеприготовленный III в течение нескольких дней превращается в II, что подтверждается изменениями в ИК-спектрах. Частота 3200 *см*$^{-1}$ отнесена к вал. кол. N—H в NH_3-группах. В спектрах II и III наблюдаются полосы поглощения у 1595, 1315 и 850 *см*$^{-1}$, аналогичные соответствующим частотам $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. В спектре III имеются 2 полосы поглощения у 1460 и 1065 *см*$^{-1}$, интенсивность которых при старении образца уменьшается, зато появляются 2 полосы, характерные для II, у 1430 и 825 *см*$^{-1}$ и через несколько дней спектр III становится совершенно идентичен спектру II, что объясняется превращением (Co—ONO) в (Co—NO_2). Частоты 1595 *см*$^{-1}$ отнесены к вырожденным деф. кол. групп NH_3, 1315 и 1325 к симм. деф. кол. нитро- и нитритоизомерам соответственно; 850 *см*$^{-1}$ деф. кол. NH_3. Полосы поглощения 1430, 1315 и 825 *см*$^{-1}$, интенсивность которых возрастает со временем, приписаны антисимм., симм., вал. и деф. кол. NO_2. Полосы поглощения 1460 и 1065 *см*$^{-1}$ в III отнесены к вал. кол. групп ONO.

VIII. Получен ИК-спектр поглощения $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$, впрессованного в KBr, в области 2—40 μ. Произведен расчет частот плоских колебаний для плоского иона $[M(CN)_4^{2-}$ с симметрией D_{4h} с потенциальным полем Юри — Бредли. Найдены силовые постоянные (10^5 *дн/см*): K_1 (Pt — C) 3,425; K_2 ($C \equiv N$) 16,823; H_1 (CPtC) 0,080; H_2 (PtC≡N) 0,077; F_q (C. . .C) 0,050. Полученные значения частот иона $Pt(CN)_4^{2-}$ хорошо совпали с наблюдавшимися частотами как в ИК-спектре поглощения, так и в спектре комб. расс. (первая цифра вычисленная, вторая наблюденная); $\nu_1 A_{1g}$ (вал. C≡N) 2168, 2168; $\nu_2 A_{1g}$ (вал. Pt — C) 465, 465; $\nu_3 A_{2g}$ (деф. Pt — C≡N) 249; $\nu_4 B_{1g}$ 338, 318; $\nu_5 B_{1g}$ 91,95; $\nu_6 B_{2g}$ (вал. C≡N) 2166, 2149, $\nu_7 B_{2g}$ (вал. Pt — C), 458, 455, $\nu_8 E_u$ (вал. C≡N) 2168, 2150; $\nu_9 E_u$ (вал. Pt — C) 519, 505; $\nu_{10} E_u$ 299, 300; $\nu_{11} E_u$ 80. Частоты 3600—3400 и 1630—1600 *см*$^{-1}$ отнесены к вал. деф. кол. кристаллизационной воды. Полоса поглощения 411 *см*$^{-1}$ является одним из неплоских деф. кол. (ν_{12}, ν_{13}). На основании значения *K* авторы заключают, что связь Pt — C преобладающе ковалентная. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 38702. Е. Покровский

22003. Изучение комплексов трехвалентного кобальта (III) с диметилглиоксимом. IV. Внутримолекулярные водородные связи O—H—O в *бис*-диметил-

глиоксиматных комплексах Co (III). Накахара, Фудзита, Цутида (Studies on dimethylglyoximato-cobalt (III) complexes. IV: Intramolecular O—H—O hydrogen bonds in *bis*-(dimethylgloximato)-cobalt (III)-complexes. Nakahara Akitsugu, Fujita Junnosuke, Tsuchida Ryutaro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 3, 296—300 (англ.)

Более подробное изложение предыдущей работы (РЖХим, 1956, 24877). Дополнительно приведены частоты OH в $H[Co(DH)_2(NO_2)_2]$, 1725; $[Co(DH)_2(NH_3)_2]Cl$, 1695; $[Co(H_2O)_2(DH)_2(NO_2)]$, 1770; $[Co(NH_3)(DH)_2Cl]$, 1760; $[Co(NH_3)(DH)_2(NO_2)]$, 1766. Соответствующие дейтерированные и метилированные соединения не поглощают в области 1700 *см*$^{-1}$, что подтверждает отнесение частоты и плоское строение комплексов, как в А. Сообщение III, РЖХим, 1956, 42318.

Е. Шусторович

22004. Испускание в инфракрасной области спектра. Фишер, Брандес (Emission im ultraroten Spektralbereich. Fischer K. A., Brandes G.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 10, 223—224 (нем.)

Исследована температурная зависимость полосы 725 *см*$^{-1}$ ИК-спектра испускания. Получен ИК-спектр испускания пленки политена толщиной 0,07 *мм* в области 600—1600 *см*$^{-1}$ при т-ре 100°. Интенсивность полосы 725 *см*$^{-1}$ от 50 до 200° возрастает пропорционально т-ре. Одновременно растет пропускание при повышении т-ры в этой же области спектра поглощения.

В. Лыгин

22005. Координационные соединения олефинов с платиной. I. Структура дициклопентадиендихлорплатины (II). Дойл, Йонассен (Platinum olefin coördination compounds. I. The structure of dicyclopentadienedichloroplatinum (II). Doyle John R., Johassen Hans B.) J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 3965—3967 (англ.)

В результате изучения физ.-хим. свойств и ИК-спектра поглощения дициклопентадиендихлорплатины (II) (I) предложена структура *А* и отвергаются структуры *Б* и *В*. Предложенная структура объясняет отсутствие поглощения, характерного для связи C=C, не координированной с Pt в ИК-области. Бисциклопентадиенильное строение (типа ферроцена) отвергается наличием 3 частот в области вал. кол. CH. Связи PtCl в структуре *А* должны быть неустойчивыми из-за наличия *транс*-связи Pt-олефин. Это же объясняет легкость образования дийодопроизводных. Наблюдаемые мол. веса и дипольные моменты имеют порядок, ожидаемый для такой конфигурации. Неспособность образовывать диалкоксипроизводные, по-видимому, обусловлена размером таких групп. Найдено, что монометокси- или моноэтоксипроизводное образуется легко, но невозможно выделить монопропоксипроизводное или любые диалкоксипроизводные. Способность некоторых диолефинов замыкаться на Pt, по-видимому, зависит от расстояния между двойными связями и способности молекулы принять конфигурацию, где оси двойных связей лежат в одной плоскости и приблизительно параллельны между собой.

Е. Шусторович

22006. Влияние метода прессования при получении спектра хемосорбированного аммиака. Плискин, Эйшенс (The effect of using the pressed salt technique to obtain the spectrum of chemisorbed ammonia. Pliskin W. A., Eischens R. P.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 11, 1156—1159 (англ.)

Для определения положения полосы поглощения несимм. деф. кол. N — H в NH_4^+, сорбированного на различных катализаторах крекинга, и выяснения причин смещения этой полосы с 6,9 до 7,2 μ при использовании метода прессованных дисков (РЖХим, 1955, 28601) исследованы ИК-спектры сорбированного NH_4^+. Прессование производилось с порошками NaCl, KCl, CsCl, NaBr, KBr, NaJ и KJ. ИК-спектры размельченных катализаторов с NH_4^+ не зависят от сорта катализатора и показывают поглощение 6,9 μ. Смещение при прессовании объясняется ионным обменом K^+ на NH_4^+ с образованием NH_4Cl, NH_4Br и т. п., спектры которых и наблюдаются вместо спектра хемосорбированного NH_4^+. Для сравнения получены ИК-спектры NH_4Cl, NH_4Br и т. п. Величина смещения зависит от галогена. Обсуждается влияние типа решетки щел. галогенидов на их взаимодействие с NH_4^+. С некоторыми в-вами NH_4^+ образует твердые р-ры. С NaHal обмен не происходит из-за несоответствия размеров ионов Na^+ и NH_4^+.

Е. Покровский

22007. Колебательные спектры изобутана и изобутана-d_1. Эванс, Бернстейн (The vibrational spectra of isobutane and isobutane-d_1. Evans J. C., Bernstein H. J.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 8, 1037—1045 (англ.)

Для точного отнесения частот изобутана получены спектры комб. расс. жидких $(CH_3)_3CH$ (I) и $(CH_3)_3CD$ (II) при т-ре —70° с колич. измерениями интенсивности и степеней деполяризации, а также ИК-спектры газообразных I и II в области 3—35 μ. Интерпретации частот, данные в предположении симметрии C_{3v} согласуются с отнесениями других авторов (Pitzer K. S., Kilpatrick J. E., Chem. Revs, 1946, 39, 439). Сделаны следующие уточнения: частотой колебания δCCH_3 является 1184 *см*$^{-1}$, а не 1098 *см*$^{-1}$, которая авторами не наблюдалась; дано подробное отнесение частот вал. кол. CH. Все отнесения подтверждаются правилом произведений.

Е. Покровский

22008. Структура полосы характеристического колебания карбонильной группы кетонов в спектрах комбинационного рассеяния. Манжен, Ботро (Structure de la bande Raman caractéristique de la vibration du groupement carbonyle des cétones. Mangin Claude, Bottreau, Marie Madeleine), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 22, 2637—2638 (франц.)

Изучение спектров комб. расс. обычно широкой полосы C=O в некоторых кетонах показало, что она состоит из ряда линий, напр. для метилэтилкетона (в *см*$^{-1}$): 1702(7), 1707(10), 1711(10), 1714(2), 1718(5). В р-рах CCl_4 при разведении наблюдается смещение всей полосы в сторону больших частот с сохранением структуры.

Ю. Егоров

22009. Спектр комбинационного рассеяния и строение водного иона силиката. Фортнам, Эдуардс (The Raman spectrum and the structure of the aqueous silicate ion. Fortnum Donald, Edwards John O.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 4, 264—265 (англ.)

Получен спектр комб. расс. водн. р-ра кремневой к-ты. Найдено 4 широких и малоинтенсивных по-

лосы 448, 607, 777, 935 *см*$^{-1}$, принадлежащих иону силиката. Среди возможных форм строения наиболее близкой к совокупности наблюдаемых линий будет тетраэдрич. форма $H_2SiO_4^{2-}$, так как аналогичный набор частот найден у $H_2PO_4^-$ и H_2SO_4. В спектре р-ра силиката натрия отмечается наличие пятой линии 1040 *см*$^{-1}$. Эта линия принадлежит димеру иона силиката и исчезает при добавлении 1—2 молей NaOH. Ю. Егоров

22010. Спектр комбинационного рассеяния и термодинамические свойства пентакарбонила железа. Кинг, Липпинкотт (The Raman spectrum and thermodynamic properties of iron pentacarbonyl. King Frank T., Lippincott Ellis R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 17, 4192—4197 (англ.)

Получен спектр комб. расс. $Fe(CO)_5$ (I). Дано отнесение частот (с использованием ИК-спектра) при симметрии D_{3h} (*см*$^{-1}$): A_1' 1995 (вал. кол. CO), 410 (вал. кол. Fe — C); A_2' 450 (деф. кол. CO); A_2'' 2028 (вал, кол. CO), 425 (деф. кол. CO), 639 (вал. кол.8 FeC). 100 (деф. кол. Fe—C); ε' 1994 (вал. кол. CO), 375 и 472 (деф. кол. CO), 614 (вал. кол. Fe — C) 110 и 100 (деф. кол. FeC); ε'' 400 и 425 (деф. кол. CO), 110 (деф. кол. FeC). Вычислены термодинамич. функции $C_p°$, $S°$, $(H° - E_0°)/T$ и $-(F° - E_0°)/T$ для интервалов в 100° от 300° до 1000° K. При 298,16°K перечисленные функции составляют 41,6; 26,9; 79,4 и 106,2 *кал/град моль*. Найдены также термодинамич. функции ΔF, ΔH и ΔS р-ции образования I (газ) из элементов в их стандартных состояниях, а также р-ции Fe(тв.) + + 5 CO (газ) → I (газ). Сопоставлены значения $S°$ и $C_p°$ для I и карбонилов Ni, Cr и Mo (II, III и IV). Ординарная связь Fe — C должна быть прочнее Ni — C, ибо по шкале Паулинга для гибридизации dSp^3 (в I) и Sp^3 (в II) прочности равны 2,72 и 2,00 соответственно. Аналогично, в III связь Cr — C должна быть еще прочнее, ибо гибридизация d^2sp^3 дает прочность 2,92. Однако прочность двойных связей должна уменьшаться в ряду Ni — C > Fe — C > Cr — C, так как связи M — C имеют порядок 2, 1,6 и 1,33 соответственно. Спектры и термодинамич. данные подтверждают первую последовательность так как частоты вал. и деф. кол. Fe — C больше, чем у Ni — C (382 и 80 *см*$^{-1}$), а частота симм. вал. кол. CO в I ниже, чем в II, что указывает на меньшую энергию связи CO и на большую энергию связи Fe — C. При расчете силовых констант получено $K_{Fe-C} = 2{,}77 \cdot 10^5$ и $K_{Ni-C} = 2{,}42 \cdot 10^5$ *дн/см*. С учетом разницы энергий связи CO в I и II, для энергий связи Fe — C и Ni — C получены значения 59 и 53 *ккал/моль* соответственно (при теплоте сублимации $C(L)$ 172 *ккал/моль*) и 53 и 48 *ккал/моль* (при L=140 *ккал/моль*). Поэтому энергия связи Fe — C на 6 *ккал/моль* больше Ni — C, а они обе имеют порядок величин, рассчитанных для энергий связей Pb — C и Sn — C. Последнее указывает, что связи Fe — C и Ni — C должны иметь порядок связи немного больше 1. Е. Шусторович

22011. Интенсивность и ширина линий или полос поглощения в инфракрасной области. Венсан-Жесс (Intensité et largeur de raies ou bandes d'absorption dans l'infrarouge. Vincent-Geisse J., m-me), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 1, 63—71 (франц.)

Обзор работ по 1) теоретич. расчетам интенсивностей ИК-полос поглощения, 2) измерениям интенсивностей ИК-полос поглощения жидкостей, 3) измерениям интенсивностей колебательно-вращательных полос газов без тонкой структуры и с ней, 4) применениям результатов измерений интенсивностей к расчету дипольных моментов и к определению состава земной и солнечной атмосфер, 5) расчетам ширины линий и их измерениям. Э. Бютнер

22012. Инфракрасный спектр фтористого водорода. Кёйперс, Смит, Нилсен (Infrared spectrum of hydrogen fluoride. Kuipers G. A., Smith D. F., Nielsen A. H.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 275—279 (англ.)

Заново исследован вращательно-колебательный спектр HF до $J = 11$ для основной полосы и до $J = 8$ для первого обертона. Наблюдены 5 линий чисто вращательного спектра HF (J = 10, 11, 12, 14, 15) в поглощении и излучении между 15 и 24 . Распространение измерений до высоких J позволяет наблюдать влияние члена $H\ J^3(J+1)^3$ в энергии и найти значение H_v. На основании новых данных вычислены на счетной машине уточненные значения молекулярных констант, обеспечивающие точное предсказание наблюдаемых уровней энергии. В. Дианов-Клоков

22013. Основные полосы поглощения H_2Te. Росман, Стрейли (Fundamental absorption bands of H_2Te. Rossmann Kurt, Straley Joseph W.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1276—1277 (англ.)

Получен ИК-спектр поглощения газообразного H_2Te. Две взаимно перекрывающиеся полосы поглощения у 1800—2000 *см*$^{-1}$ отнесены к колебаниям ν_1 и ν_3, а центр полосы ν_2 находится у 870 *см*$^{-1}$. При большом разрешении в области 1919—2201 *см*$^{-1}$ наблюдалась серия из 61 полосы поглощения со средним расстоянием между ними 6,09 *см*$^{-1}$. В предположении, что H_2Te является симметричным волчком (как H_2O, H_2S и H_2Se), найдены моменты инерции, r(H — Te) = 1,7 A и <H — Te — H = 89°30'. Е. Покровский

22014. Микроволновые спектры свободных радикалов OH и OD. Дусманис, Сандерс, Таунс (Microwave spectra of the free radicals OH and OD. Dousmanis G. C., Sanders T. M., Townes C. H.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 6, 1735—1754 (англ.)

Исследованы спектры свободных радикалов $O^{16}H$, $O^{18}H$ и $O^{16}D$ в диапазоне 7,7—37 *кМгц*, обусловленные переходами между уровнями Λ-дублетов одного вращательного состояния в основном колебательном состоянии в электронных состояниях $\Pi_{1/2}$ и $\Pi_{3/2}$. Наблюдались в основном компоненты, соответствующие ΔF=0. Гамильтониан молекулы включает члены, описывающие вращение и взаимодействие $L \cdot S$, магнитную сверхтонкую структуру и взаимодействие с внешним полем. Введена поправка на центробежное возмущение. Найденные эксперим. значения расщепления Λ-дублетов согласуются с теоретич. при учете членов порядка E(вращ.)/E(эл.) или E(тонк. стр.)/E(эл.), а также центробежного возмущения. Найдено $4\Sigma(-1)^s < \Pi \mid AL_y + 2BL_y \mid \Sigma > \times < \Sigma \mid BL_y \mid \Pi > / (E_\Sigma - E_\Pi) = -2361{,}37 \pm 2{,}95$ *Мгц* для $O^{16}H$ и $-1548{,}99 \pm 2{,}10$ *Мгц* для $O^{16}D$. $4\Sigma(-1)^s \times \mid < \Pi \mid BL_y \mid \Sigma > \mid^2 / (E_\Sigma - E_\Pi) = 576{,}18 \pm 1{,}64$ *Мгц* для $O^{16}H$ и $161{,}94 \pm 1{,}61$ *Мгц* для $O^{16}D$; $A/B = -7{,}444 \pm 0{,}017$ для $O^{16}H$ и $-13{,}954 \pm 0{,}032$ для $O^{16}D$. Из магнитной сверхтонкой структуры спектра найдены следующие параметры, описывающие распределение неспаренных электронов в свободных радикалах OH и OD: $(1/r^3)$(ср.) = $(0{,}75 \pm 0{,}25) \cdot 10^{24}$ *см*$^{-3}$; $(\sin^2\chi / r^3)$(ср.) = $(0{,}49 \pm 0{,}01) \cdot 10^{24}$ *см*$^{-3}$ (для OH) и $(0{,}486 \pm 0{,}009) \cdot 10^{24}$ *см*$^{-3}$ (для $O^{16}D$). Время жизни свободных радикалов оказалось равным ~1/3 сек. Исследовано также влияние различных в-в на конц-ию радикалов OH. Обнаружено, что конц-ия OH резко уменьшается в присутствии Cu, графита, Ni и ковара. Тефлон, KCl, Al почти не влияют на конц-ию OH. Введение слюды несколько уменьшает конц-ию OH. Т. Бирштейн

22015. Дипольные моменты этиленхлор- и этиленбромгидринов. Нарасимха-Рао (Dipole moments of ethylene chloro and bromohydrins. Narasimha Rao D. V. G. L.), Current Sci., 1956, **25**, № 7, 217 (англ.)

Измерены дипольные моменты в бензоле при 30° этиленхлоргидрина и этиленбромгидрина равные 1,96 и 2,18 *D*. В. Казакова

22016. Диэлектрическая поляризация некоторых алифатических аминов в жидком состоянии. Сираи (Dielectric polarization of some aliphatic amines in the liquid state. Shirai Michio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 4, 518—521 (англ.)

Найдены дипольные моменты (μ в *D*) в *н*-гептане и циклогексане при т-рах от —25 до +25°; диэтиламина (I) 1,09—1,14; изопропиламина (II) 1,20; триэтиламина (III) 0,78—0,81. μ этих в-в, рассчитанные по ф-ле Дебая на основании измерений диэлекртич. проницаемостей (ε) и плотностей в-в в жидком состоянии, в интервале т-ры от —50 до +50° совпадают с вышеприведенными величинами. μ, рассчитанные по ф-ле Онзагера, в указанном интервале т-р для I меняются от 1,57 до 1,25, для II от 1,60 до 1,50. Применимость ф-лы Дебая в широком интервале т-р для I и II объясняется отсутствием диполь-дипольного взаимодействия из-за экранирования полярной группы неполярными алкильными группами. Для III трудно определить, какая из ф-л пригодна из-за малой ε. М. Луферова

22017. Дипольный момент и молекулярная структура фталилмочевины. Кеслер (Dipolni moment i molekularna struktura ftalil-uree. Kesler M.), Arhiv. kemiju, 1955, **27**, № 2, 67—72 (хорв.; рез. англ.)

Определен дипольный момент фталилмочевины. Произведено сравнение со значениями дипольного момента, рассчитанного для ф-л I и II.

I $C_6H_4\langle{}^{CONH}_{CONH}\rangle CO$ II $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N-CONH_2$

Вычисленные значения моментов сильно различаются, причем значение, вычисленное для II, хорошо согласуется с опытным, равным 4,65 *D*. В. Сахаров

22018. Диэлектоическая проницаемость и дипольный момент нитроцеллюлозы. Джаткар, Састри (Dielectric constant and dipole moment of nitrocellulose. Jatkar S. K. K., Sastry D. S.), J. Univ. Poona. Sci. and Technol., 1953, № 4, 55—63 (англ.)

Измерены диэлектрич. проницаемости р-ров 10 различных образцов нитроцеллюлозы с содержанием азота от 8,4 до 13,5% в этил-, бутил- и изоамилацетате, а также в смеси ацетон-гексан на частотах 800, 1000 и 2700 *кгц* при 3 т-рах. Значения дипольных моментов вычислялись с помощью ур-ния Джаткара (РЖХим, 1957, 14430). При этом за мономерную единицу целлюлозы принималась целлобиоза, а не глюкоза. Дипольный момент μ, приходящийся на одну целлобиозную единицу, весьма сложно зависит от степени нитрования. При содержании азота $\sim$9 и 13% μ достигает 6—7 *D*, а при $\sim$11 и 14 % — падает до значения μ в чистой целлюлозе (2*D*). Авторы объясняют это тем, что нитрование нечетного числа гидроксильных групп (из 6 гидроксильных групп в целлобиозной единице), что соответствует содержанию азота 3,8; 9,2 и 12,7%, приводит к увеличению μ, а нитрование четного числа гидроксильных групп, что соответствует содержанию азота 6,8; 11,1 и 14,1% — к уменьшению μ из-за компенсации дипольных моментов (если нитрование происходит в порядке 6,6′, 3,3′ и 2,2′). Авторы считают свои результаты подтверждением целлобиозной структуры целлюлозы. Значение μ ненитрованной целлюлозы объясняется тем, что все дипольные моменты за исключением дипольных моментов групп C — O — C, соединяющих две целлобиозных единицы, компенсируются из-за внутреннего вращения. Поэтому суммарное значение μ равно векторной сумме μ двух связей C—O (1,75 *D*) с углом 109° между ними, которая равна 2,0 *D*, что совпадает с опытом. О. Птицын

22019. Микроволновое поглощение в сжатых газах; насыщенные углеводороды. Мэриотт, Бирнбаум (Microwave absorption in compressed gases; saturated hydrocarbons. Maryott A. A., Birnbaum G.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1022—1026 (англ.)

В диапазоне от 2 до 24 *кМгц* при четырех фиксированных частотах исследованы диэлектрич. потери в метане, этане, пропане, *н*-бутане, изобутане, изопентане и неопентане при комнатной т-ре и различных давлениях *p* вплоть до давления насыщенных паров (кроме метана). В случае *изо*-C_4H_{10} (I) обнаружены заметные потери: $\operatorname{tg}\delta = 25{,}4\cdot10^{-6}$ при $p = 3{,}02$ *атм*; $\nu = 0{,}9055$ *Мгц*. Обнаружена линейная зависимость $p^2/\operatorname{tg}\delta$ от p^2, что соответствует дебаевскому нерезонансному поглощению с одним временем релаксации, обратно пропорциональным *p*. Значения $\Delta\nu/p = 0{,}0806$ $см^{-1}$ $атм^{-1}$ и $(\operatorname{tg}\delta/p)$(макс.) $= 8{,}7\cdot10^{-6}$ $атм^{-1}$, измеренные при различных ν, совпадают. Последнее позволяет определить величину дипольного момента I $\mu = 0{,}132$ *D*. Наличие малого дипольного момента I свидетельствует либо о полярности связи C — C вследствие различия в полярности двух типов связей C — H, либо об отклонении валентных углов от тетраэдрических (на $\sim$3°). Величина $\Delta\nu/p$ соответствует времени релаксации $6{,}58.10^{-11}$ сек. при $p = 1$ *атм*, что отвечает эффективному диаметру столкновений 6,51 А, превышающему газокинетич. значение 5,3 А. В случае *изо*-C_5H_{12} $\operatorname{tg}\delta = (2{,}2—2{,}6)\cdot10^{-6}$ при $p = 0{,}3—0{,}8$ *атм* и $\nu = 2295$ *Мгц*. Выполняется закон $p^2/\operatorname{tg}\delta = a + bp^2$. Величина $(\operatorname{tg}\delta/p)$(макс.)$=2{,}57.10^{-6}$ $атм^{-1}$, однако определение μ затруднено, так как молекула является асимметричным волчком. $\Delta\nu/p = 0{,}12_7$ $см^{-1}$ $атм^{-1}$ и эффективный диаметр столкновений 8,7 А. В случае метана и этана потери незначительны: $\operatorname{tg}\delta < 8\cdot10^{-7}$ при *p* до 69 *атм* для метана и $\operatorname{tg}\delta < 4\cdot10^{-7}$ при *p* до 36 *атм* для этана. Для C_3H_8 потери заметны при давлении в несколько *атм*. $\operatorname{tg}\delta = 5{,}1\cdot10^{-6}$ при $p = 9{,}1$ *атм* $\nu = 23340$ *Мгц*, при этом зависимость $\operatorname{tg}\delta$ от ν и *p* указывает на резонансный характер поглощения. В случае *н*-C_4H_{10} и *нео*-C_5H_{12} давления насыщ. пара низки $p = 1{,}6—2$ *атм* и поглощение при этом мало; $\operatorname{tg}\delta < 3\cdot10^{-7}$. Т. Бирштейн

22020. Молекулярная поляризуемость. Молярные постоянные Керра бензилового спирта и анилина при бесконечном разбавлении. Арони, Ле-Февр (Molecular polarisability. The molar Kerr constants of benzyl alcohol and aniline at infinite dilution. Aroney M., Le Fèvre R. J. W.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2775—2778 (англ.)

Измерены диэлектрич. поляризация системы бензиловый спирт (I) — CCl_4, двойное лучепреломление в электрич. поле (I), анилина (II), диметиланилина (III) и диэтиланилина (IV) в бензоле и I в CCl_4. Для чистого I при 25°: ${}_{\infty}P_2 = 93{,}9$ $см^3$, R_D 32,5 $см^3$, откуда $\mu = 1{,}72$ *D*. Из концентрационной зависимости постоянной Керра р-ров от конц-ии найдено для I (в CCl_4) ${}_{\infty}(mK_2)\cdot10^{12} = +37{,}7$; в бензоле +39,4; II + 22,4; III — 134,2; и IV + 190,6. Результаты подтверждают положительность констант Керра молекул I и II. Отрицательные постоянные для I и II в жидком состоянии объясняются образованием полимеров за счет водородных связей. Так как в соединениях III и IV образование водородной связи затруднено, положительный знак постоянной Керра сохраняется как в р-ре, так и в жидком состоянии. Полученные результаты относительно II дают осно-

вание предполагать, что молекула анилина имеет пирамидальную, а не плоскую форму. Э. Бютнер

22021. Поправки Джиблинга. Часть II. Талати (Gibling's corrections. Part II. Talati A. M.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 4, 301—302 (англ.)

Используя значения парахоров P этилхлорида, изопропилхлорида и *трет*-бутилхлорида, вычислены P групп (C)CH_2Cl 96,3, $(C)_2CHCl$ 80,9 и $(C)_3CCl$ 63,3 соответственно и сравнены с P для групп (C)CH_3, $(C)_2CH_2$ и $(C)_3CH$. Выяснено, что оба ряда имеют одинаковый инкремент 2,2, что не согласуется с предполагаемым значением инкремента из данных Джиблинга (Gibling, J. Chem. Soc., 1941, 299, 306; 1943, 149; 1944, 384). Часть I см. РЖХим, 1956, 46073. В. Казакова

22022. Микроволновые спектры, дипольный момент и барьер внутреннего вращения CH_3NO_2 и CD_3NO_2. Танненбаум, Майерс, Гуинн (Microwave spectra, dipole moment, and barrier to internal rotation of CH_3NO_2 and CD_3NO_2. Tannenbaum Eileen, Myers Rollie J., Gwinn William D.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 1, 42—47 (англ.)

Барьер внутреннего вращения молекулы CH_3NO_2 вследствие симметрии молекулы имеет вид $V = (V_6/2)\cdot(1-\cos 6\varphi) + (V_{12}/2)(1-\cos 12\varphi) + \ldots + (V_{6n}/2)\cdot(1-\cos 6n\varphi)$, при этом можно ожидать, что даже наибольший член V_6 невелик. Для расчета уровней энергии молекулы с небольшим барьером внутреннего вращения использованы ранее опубликованные результаты (РЖХим, 1956, 121474). Гамильтониан молекулы $H = J_x^2/2I_{xx} + J_y^2/2I_{yy} + (J_z - J_{z1})^2/2(I_{zz} - I_{z1}) + J_{z1}^2/I_{z1} + V$, где J — полный момент, I — момент инерции молекулы; индекс I относится к группе CH_3, ось z — ось симметрии молекулы, ось x — перпендикулярна плоскости NO_2. Отличны от нуля элементы $H_{Jkk_1}^{Jkk_1}$, $H_{Jkk_1}^{Jk+2k_1}$, $H_{Jkk_1}^{Jkk_1+6n}$, где $\hbar k_1$ собственные значения J_{z1}. Гамильтониан разделяется на 6 субматриц (с учетом вырождения $E(k, k_1) = E(-k, -k_1)$. Для низкого барьера и малой асимметрии k и k_1 являются приближенными квантовыми числами и правила отбора $\Delta k = 0$, $\Delta k_1 = 0$. С помощью спектрометра со штарковской модуляцией наблюдались в диапазоне 30—34 *кМгц* 14 линий перехода J 1 → 2, при 41,5 *кМгц* одна линия перехода J =2→3 в CH_3NO_2; в диапазоне 26,6—28,6 *кМгц* 14 линий перехода J=1→2 и в диапазоне 37,5—42 *кМгц* 28 линий перехода J = 2→3 в CD_3NO_2. Дипольный момент CH_3NO_2, определенный по эффекту Штарка на линии $J = 1 \to 2$, $k = k_1 = 0$, равен 3,46±0,02 D. Найдены значения вращательных постоянных молекул (в *Мгц*) $A(NO_2)$ 13277,5 CH_3NO_2; B 10542,7; C 5876,7; D_{Jk_1} 0,16; CD_3NO_2 : B 8697,1; C 5254,3; D_{Jk_1} 0,12. Предполагалось $I_A(NO_2) = I_C - I_B$. При предложении о наличии квантового дефекта различие получается в основном лишь для величины $A(NO_2)$. В каждом переходе $\Delta J = 1$ взаимное положение четырех линий является функцией высоты барьера, что позволяет определить V_6 6,03±0,03 *кал / моль* для CH_3NO_2; V_6 5,19±0,03 *кал / моль* для CD_3NO_2; $V_{12} \leqslant 0,05$ *кал / моль*. Малая высота барьера в нитрометане объясняется отсутствием члена $(V_3/2)(1-\cos 3\varphi)$. И. Бирштейн

22023. Исследования по химии серы. XXIV. Исследования спектров комбинационного рассеяния перхлорметилмеркаптана, вычисление энергии торможения внутреннего вращения и некоторых термодинамических функций. Фехер, Бертольд (Beiträge zur Chemie des Schwefels. XXIV. Ramanspektroskopische Untersuchungen über das Perchlormethylmercaptan, Berechnung der Behinderungsenergie der inneren Rotation und einiger thermodynamischer Funktionen. Fehér F., Berthold H. J.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284**, № 1-3, 60—68 (нем.)

Получен спектр комб. расс. CCl_3SCl (I). Проведено полное отнесение частот. На основании найденной частоты крутильного колебания, равной 90 *см*$^{-1}$, вычислено новое значение потенциального барьера для крутильных колебаний 7,83 *ккал/моль*, которое значительно лучше, чем найденное ранее (Duchesne J., Bull. Soc. roy. sci., Liège, 1942, **11**, 61), согласуется с ожидаемым на основании потенциальных барьеров в других молекулах. С помощью указанного значения потенциального барьера вычислены значения ряда термодинамич. функций: термодинамич. потенциалы, энтропии и теплоемкости для стеклообразного состояния и для различных т-р от 293,16 до 1000° K. Сообщение XXIII см. РЖХим, 1956, 42903. О. Птицын

22024. Исследование внутримолекулярной водородной связи в сопряженных системах методом измерения дипольных моментов. I. *o*-Нитрофенол. Эда, Ито (Studies on the intramolecular hydrogen bond in conjugated systems by the measurements of dipole moments. I. *o*-Nitrophenol. Eda Bunzo, Ito Kazuo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 4, 524—527 (англ.)

Гетеродинным методом при 25° в бензольных р-рах измерена поляризация и вычислены дипольные моменты μ (в D): *o*-нитрофенола (I) 3,16; 4-хлор-2-нитрофенола (II) 2,35; 4-метил-2-нитрофенола (III) 3,49; *o*-нитроанизола (IV) 4,83 и 4-хлор-2-нитроанизола (V) 4,60. Полученные значения сравнены с вычисленными по векторной сумме, исходя из μ фенола или анизола и μ нитробензола и хлорбензола. Для **IV** и **V** вычисленные значения μ согласуются с опытными с точностью до 0,06—0,10 D, а для **I**, **II** и **III** опытные значения превышают вычисленные на 0,4 D. Такое отклонение от аддитивности авторы объясняют образованием в *o*-нитрофеноле и его производных внутримолекулярной водородной связи. Порядок величины миграции заряда при образовании водородной связи оценивается в 0,2—0,35 D в направлении связи C—O и 0,3—4 D в направлении, перпендикулярном к этой связи, в плоскости молекулы. В. Казакова

22025. Энергия ассоциации молекул N-метилацетамида. Цубои (N-メチルアセトアミドの分子會合のエネルギー. 坪井正道), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 4, 376—379 (япон.)

Измерены ИК-спектры поглощения N-метилацетамида (I) в р-рах CCl_4 (II) $CHCl_3$ (III) при т-ре 30, 45 и 60° и конц-ии 0,002—0,2 *моль/л*. Межмолекулярной связи N — H...O соответствуют частоты 3371, 3303 и 3092 *см*$^{-1}$, к вал. кол. свободных групп N — H относятся частоты 3472 (в II) и 3465 *см*$^{-1}$ (в III). Из соотношения коэфф. поглощения этих полос найдена энергия ассоциации I равная 3,8 *ккал/моль* в II и 1,6 *ккал/моль* в III (на одну водородную связь). М. Полтева

22026. Молекулярное взаимодействие и инфракрасные спектры поглощения. Часть IV. Метилацетамид. Дейвис, Эванс, Джонс (Molecular interaction and infra-red absorption Spectra. Part 4. Methyl-acetamide. Davies Monsel, Evans J. C., Jones R. Lumley), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 6, 761—774

Получены ИК спектры газообразного N-метилацетамида в области 4000—480 *см*$^{-1}$, жидкого и растворенного в CCl_4, CS_2, $CHCl_3$, $(CH_3)_2CO$, CH_3CN в области 7000—400 *см*$^{-1}$. Дано отнесение основных частот (I пары, II разб. р-р, III жидкость): I 3494, II 3474 мономерн. ν(N — H); III 3295 и 3092 ассоц. ν(N — H) I 3040, 2952, II 2990, 2958, 2877, III 2990, 2958 ν(C — H);

I 2792, II 2820, III 2820 2×1410; II и III 2737; 2×1370; I 1720, II 1688 мономерн. $\nu(C=O)$; III 1656 ассоц. $\nu(C=O)$; II 1534 ассоц. B′; I 1492, III 1565 мономерн. B′; II и III 1440 δ(ассим.) $(CH_3)_3$; II и III 1410 δ(симм.) $(CH_3)-N$; I 1377, II 1367, III 1372 δ(симм.) $(CH_3)-C$; II 1263 ассоц. B″; I 1257, II 1301 мономер. B″; I ~1178, II 1163, III 1160 $\nu(N-C'')$; I 1096, 1043, II 1090, 1039, III 1096, 1041 $r(CH_3)$; I 965, II 980, III 989 $\nu(C-C')$; II 867 III 882 2×440 или $r(CH_3)$?; I ~800, II 785, 763 $r(CH_3)$?; III 720 ± 10 ассоц. $\nu(N-H)$; I 636, II и III 630 δ(OCN); II 589 ± 6, III 602 $\tau(C'-N)$?; III 439 $\gamma(C=O)$. Отнесены также обертоны и составные тоны. Полосы 1160, 1094, 1040 и 989 не изменяются при образовании водородных связей и их интенсивность остается постоянной. Получены спектры $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ в CCl_4, CS_2, $(CH_3)_2CO$, CH_3CN и $CHCl_3$. Данные по спектрам р-ров использованы для обсуждения ассоциации. Сообщение III см. Davis and Evans. J. Chem. Phys., 1952, 20, 342). Е. Покровский

22027. Влияние добавления оксисоединений на ассоциацию бензойной кислоты. Райт (Effect of added hydroxy-compounds on the association of benzoic acid. Wright Winfred G.), J. Chem. Soc., 1956, Oct. 3975 (англ.)

Найдено, что ассоциация бензойной к-ты в бензоле усиливается при добавлении ди-*n*-*трет*-бутилфенила, ди-*n*-метоксифенила и 1-β-нафтилэтанола приблизительно в такой же мере, как при добавлении таких же кол-в воды. С увеличением конц-ии спирта ассоциация возрастает. Е. Макушева

22028. Инфракрасные спектры бромистоводородной и йодистоводородной кислот в растворе. Образование органических комплексов. Жозьен, Суриссо, Кастинель (Le spectre infrarouge des acides bromhydrique et iodhydrique en solution. Formation de complexes organiques. Josien Marie-Louise, Sourisseau Gabriel, Castinel Colette), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11-12, 1539—1543 (франц.)

Исследуется положение и форма полос вал. кол. $H-Br$ и $H-J$ в ИК-спектрах HBr (I) и HJ (II) в разных р-рителях (CCl_4, CS_2, C_6H_6, *м*-ксилол и др.). В большинстве р-рителей формы полос $H-Br$ и $H-J$ простые и симметричные, но в CCl_4 и CS_2 со стороны длинных волн в I наблюдается дополнительный слабый максимум. По гипотезе авторов, он относится к комбинационному тону частоты $H-J$ и частоты межмолекулярного колебания (р-ритель — I) равной ~ 100 *см*$^{-1}$. Показано, что ф-ла Кирквуда справедлива для исследуемых частот только в неароматич. р-рителях (CCl_4, CS_2), в ароматич. эксперим. точки сдвинуты резко вправо. Величины постоянных C в выражении $\Delta\nu/\nu = C(n^2-1)/(2n^2+1)$ понижаются с увеличением мол. веса с $C_{HCl} = 0{,}088$ до $C_{HBr} = 0{,}072$ и $C_{HJ} = 0{,}054$. Каждый р-ритель вызывает пропорциональные смещения ($\Delta\nu$) для $H-Br$ и $H-J$. Невыполнение закона Кирквуда в ароматич. р-рителях объясняется существованием комплексов. Доказательством этого служит присутствие в р-рах I или II со смесью CCl_4 с C_6H_6, *м*-ксилолом и др. одновременно двух пиков, каждый из которых в отдельности соответствует чистому р-рителю. С изменением конц-ии такой смеси (напр., уменьшением процента бензола) форма полосы последовательно переходит к форме для чистого CCl_4. Комплексы II более стабильны, чем I. В смеси CCl_4 и CS_2 наблюдается только один широкий максимум. Установлено, что понижение частот $\Delta\nu/\nu$ для ароматич. р-рителей происходит одновременно с понижением их «основности». Ю. Егоров

22029. Спектроскопическое исследование молекулярных комплексов. Галогены с органическими веществами. Д'Ор, Алеватерс, Коллен (Etude spectroscopique des complexes moléculaires: halogenes — substances organiques. D'Or L., Alewaeters R., Collin J.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 6, 862—865 (франц.)

См. РЖХим, 1956, 9089. Для комплекса Br_2 с C_6H_6 обнаружена полоса 301 *см*$^{-1}$. Е. Макушева

22030. Инфракрасные спектры поглощения комплексов некоторых органических соединений с бромистым алюминием и четыреххлористым оловом. Филимонов В. Н., Теренин А. Н., Докл. АН СССР, 1956, 109, № 4, 799—801

Исследовано изменение ИК-спектров поглощения некоторых органич. соединений при растворении в них $AlBr_3$ (I) и $SnCl_4$ (II) (1 моль на 6 молей р-рителя). Обнаружено, что при растворении I в диэтиловом эфире (III) низкочастотный максимум полосы поглощения 1-го обертона вал. кол. C—H в III, состоящей из двух интенсивных максимумов поглощения 5920 и 5765 *см*$^{-1}$, смещается в сторону более высоких частот и интенсивность его сильно уменьшается. То же обнаружено для расплава комплекса $2(C_2H_5)_2O \cdot SnCl_4$. Такие изменения в спектрах указывают на изменение валентного состояния атома O в результате образования оксониевого соединения (Теренин А., Ярославский Н., Acta Physicochim. URSS, 1942, 17, 240). Растворение II в метаноле (IV) вызывает понижение частоты обертона вал. кол. $O-H$ на 170 *см*$^{-1}$, частоты вал. кол. $C-O$ на 15—50 *см*$^{-1}$ и повышает частоту обертона вал. кол. $C-H$ на 70 *см*$^{-1}$, т. е. донорно-акцепторное взаимодействие II с атомом O вызывает упрочнение связи $C-H$ и понижает прочность связей $O-H$ и $C-O$. При растворении I и II в ацетоне (V) появляются 2 интенсивные полосы: 1650 *см*$^{-1}$, отнесенная к вал. кол. $C=O$ избыточных молекул V возмущенных влиянием образующихся комплексов, и 1545 *см*$^{-1}$, отнесенная к вал. кол. $C=O$ молекул V, образовавших комплекс. В исследованных спектрах поглощения р-ров I в йодистом метиле, бензоле и мезитилене и II в бензоле не обнаружено значительных изменений частот органич. молекул, что опровергает вывод, сделанный ранее. В. Казакова

22031. Группа SiH_3 как акцептор электронов. Эйлетт (The silyl group as an electron acceptor. Aylett B. J.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 5-6, 325—329 (англ.)

Взаимодействием безводного N_2H_4 с избытком SiH_3J (I) в газовой фазе при комнатной т-ре получен взрывчатый $N_2(SiH_3)_4$ (II). Для исследования донорных и акцепторных свойств I проверено подчинение закону Рауля смесей I с II (II — донор) и II с $(CH_3)_3N$ (II — акцептор). Выяснено, что исследованные смеси дают очень маленькое отрицательное отклонение от закона Рауля и, следовательно, I обладает очень слабыми донорными и акцепторными свойствами, так что II не обладает тенденцией к образованию дативных связей типа $p_\pi - d_\pi$ за счет *d*-орбит Si с другими молекулами и может рассматриваться как «внутрискомпенсированное» соединение, в котором атом Si образует дополнительные связи с N. В. Казакова

22032. Молекулярные соединения, образующиеся при столкновениях. Кетелар (Collision complexes. Ketelaar J. A. A.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 6, 857—861 (англ.)

Доклад о работах автора и его сотрудников (РЖХим, 1955, 23070; 1956, 24873).

22033. Статистическая механика клатратных соединений. Валс (The statistical mechanics of clathrate compounds. Waals J. H. van der), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 2, 184—193 (англ.)

Вычислена статистич. сумма для клатратных соединений (КС), образующихся в результате заполнения части (или всех) пор в кристаллич. решетке α-гидрохинона (I) молекулами неполярных газов. Принимается, что: 1) заполнение пор не влияет на состояние молекул самого I, 2) в каждой поре может находиться не более одной молекулы, 3) молекулы, находящиеся в порах, друг с другом не взаимодействуют. Вычислены хим. потенциалы обоих компонентов: I и молекул в порах. Это позволяет обычным путем найти изотерму заполнения пор в зависимости от давления газа над кристаллом. Полученная изотерма совершенно аналогична ленгмюровской изотерме адсорбции. Найдены условия равновесия трех фаз: I, КС и газа. Температурная зависимость равновесного состава КС одна и та же для любого газа. Статистич. сумма для молекулы внутри поры вычислена в предположении, что взаимодействие ее со «стенками» поры описывается двухпараметрическим законом Леннард — Джонса «6—12» и не влияет на внутреннее состояние молекулы. Результаты согласуются с опытом (РЖХим, 1955, 11156). Ш. Коган

22034 К. Молекулярные спектры и строение молекул. 1. Спектры двухатомных молекул. Герцберг Перевод (Molekula-színképek és molekluaszerkezet. 1. Ketatomos molekulák színképe. Herżberg Gerhard. Angolból ford., Budapest, Akad. Kiadó, 1956, 642 l., 117 ft.) (венг.)

См. также: Структура молекул: неорганич. 22035, 22621, 22625, 22632, 22637, 22644, 22646; органич. 22773—22775; по рентген. данным 22045, 22052—22054, 22060, 22061, 22064, 22070—22073, 22078—22081, 22083—22087; внутр. вращ., 22244. Теория твердого состояния 22099, 22100. Энергии связей 22266. Спектры 22098, 22123, 22136, 22177, 22241, 22623, 22645. Магнитные св-ва 22186, 22634. Межмол. взаимодействие и водородная связь 22255, 22256. Др. вопр. 21896 21922.

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. С. Хейнман*

22035. Структуры и структурные отношения тугоплавких металлических соединений. Парт (Structures and structural relations of refractory metallic compounds. Parthe Erwin), Powder Metallurgy Bull., 1956, 7, № 3-6, 138—145 (англ.)

Приводится обзор структурных характеристик тугоплавких металлич. соединений (карбидов, нитридов, боридов и силицидов переходных металлов), их колич. состава, закономерностей возникновения соединений в металлич. системах, методов исследования силы межатомной связи в их структурах. На основании обзора делается предположение, что тугоплавкие металлич. соединения будут образовываться также в системах переходных металлов с Be, Al, P и S. П. Крипякевич

22036. Кристаллохимические принципы систематики сульфидов и арсенидов. Бокий Г. Б., Уч. зап. Моск. ун-та, 1956, вып. 176, 233—240

Отмечаются недостатки общепринятой в минералогии систематики сульфидов, в которой сульфиды, являясь твердыми фазами переменного состава, рассматриваются как хим. соединения постоянного состава. Приводятся исправленные ф-лы некоторых минералов из группы сульфидов, неправильно трактующихся в курсах минералогии. Указывается на целесообразность сохранения спец. названий для некоторых минералов, которые представляют твердые р-ры, распадающиеся на две фазы с различными структурными типами. В. Бакакин

22037. Значение рентгенографии в исследовании сплавов и контроле технологических процессов. Уманский Я. С. В сб.: Соврем. методы испытаний материалов в машиностроении. М., Машгиз, 1956, 180—210

Популярный обзор. Библ. 43 назв. Г. Гольдер

22038. Оценка стандартных отклонений наблюдаемых структурных факторов и электронной плотности по измеренным значениям интенсивностей. Айберс (Estimates of the standard deviations of the observed structure factors and of the electron density from intensity data. Ibers James A.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 8, 652—654 (англ.)

Предложен способ оценки стандартного отклонения $\sigma(\rho_0)$ распределения электронной плотности по ошибкам в измерении интенсивности рефлексов. Если ошибка в определении F случайна, то $\sigma(\rho) = mV^{-1}[\Sigma_{hkl}\{\sigma(F)^2\}]^{1/2}$ ($m = 1$ для центр. ф. гр. и $m = 2$ для нецентр. групп). Для достаточно сильных рефлексов $\sigma(F) = c\,[F\,(\text{макс}) - F\,(\text{мин.})]$, где c зависит от числа эквивалентных отражений (Tippett L. H. C., Biometrika, 1925, 17, 364). Если интерференции слабы, то $\sigma[F\,(\text{ненабл.})] \sim F\,(\text{мин.})/12^{1/2}$ для центр. дифракционных картин и $\sigma[F\,(\text{ненабл.})] \sim F\,(\text{мин.}) \cdot /18^{-1/2}$ для нецентрированных, Аналогично можно определить $\sigma\{\rho_0(x, y)\}$ через $\sigma\{F_0(h, k)\}$. При возникновении систематич. ошибок из-за экстинкции или поглощения следует сначала ввести соответствующие поправки. А. Кацнельсон

22039. Современный рентгеновский химический анализ. I. Диффракция рентгеновских лучей. II. Поглощение и флуоресценция рентгеновских лучей. Парриш, Энгстрём (Modern x-ray chemical analysis. I. X-ray diffraction. II. X-ray absorption and fluorescence. Engström Arne, Parrish William), Svensk kem. tidskr., 1956, 68, № 8, 437—444, 445—454 (англ.)

Обзор. Библ. 24 назв. Г. Гольдер

22040. Некоторые свойства штрипсов и использование их в счетных машинах. Робертсон (Some properties of Fourier strips, with applications to the digital computer. Robertson J. Monteath), Acta crystallogr., 1955, 8, № 5, 286—288 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 10279.

22041. Определение ориентации монокристаллов с неправильной внешней формой при помощи рентгеновского спектрографа с применением счетчика Гейгера — Мюллера. Симерская (Určování orientace monokrystalů s nepravidelným vnějším omezením pomocí roentgenového spektrometru s registrací Geigerovym — Müllerovým počítačem. Simerská Marie), Českosl. časop. fys., 1956, 6, № 4, 444—448 (чеш.); чехосл. физ. ж., 1956, 6, 599—604 (рез. нем.)

Описан рентгеновский спектрограф, регистрирующий отраженные от кристалла рентгеновские лучи с помощью Г.—М.-счетчика, конструкция которого близка к ранее описанной (James J. A., J. Scient. Instrum., 1950, 27, 326; Henry N. F. M., Lipson H., Wooster W. A., The Iiterpretation of X-ray diffraction photographs. Mac Millan, London, 1951). Точность измерения углов Θ — несколько минут. Разработана методика нахождения кристаллографич. осей кристаллов неправильной формы и любого размера с известными составом и параметрами решетки, основанная на определении углов между кристаллографич. осями и произвольно выбранной плоскостью отражения hkl. Результаты не зависят от симметрии кристалла и его размера. Метод проиллюстрирован на кристаллах Ge и NaCl. В. Свиридов

22042. **По поводу структуры β-урана. Таккер, Сенио, Тьюлис, Стипл** (Joint note on the β-uranium structure. Tucker Charles W., Jr, Senio Peter, Thewlis J., Steeple H.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 5, 472—474 (англ.)

Обсуждаются причины некоторых расхождений результатов (приводящих к различию длин связей на 0,3 А) ранее опубликованных работ по структуре β урана (РЖХим, 1955, 18187; 1956, 15353, 15354).
Г. Гольдер

22043. **Существует ли вторая разновидность мышьяка — арсеноламприт, как минерал? Падера Карел, Фишера Эмиль,** Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1956, 9, № 10, 160—164 (рез. исп.)

Продолжая рентгенографич. исследования Юнга (Jung H., Zbl. Min. Geol. Paleont., 1926, Abt. A., p. 107), который не решил окончательно вопрос о существовании арсеноламприта (I) как самостоятельного минерала, автор получил дебаеграммы I из Копианов в Чили и сравнил их с рентгенограммами As из Пршибрама и двух образцов As из Яхимова. Все образцы I дали характерные линии нормальной разновидности чистого As и продукта его выветривания — арсенолита (As_2O_3).
Г. Воробьев

22044. **Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами поверхностными дефектами. Робинсон, Смолюховский** (Low-angle X-ray scattering by surface defects. Robinson W. H., Smoluchowski R.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 6, 657—658 (англ.)

Исследовано рассеяние рентгеновских лучей неровностями поверхности в случаях малой величины интенсивности рассеяния I под малыми углами от объемных дефектов решетки. Показано, что для Zn-фольги после холодной прокатки и выдержки в течение 10 суток при $\sim 20°$ I мала, а после электрополировки ее величина резко возрастает ($\sim$7 раз). Изучена Zn-фольга, отожженная при 197° и электрополированная при различных режимах. В этом случае можно получить нижний предел I, показывающий предел чистоты поверхности, которого можно достичь электрополировкой. В процессе электрополировки удаляются частицы ZnO размеров $\sim$ 50 А и остаются рассеивающие центры размеров 90—300 А. Результаты работы показывают, что при исследовании объемных дефектов методом рассеяния под малыми углами нельзя пренебрегать рассеянием от поверхностных дефектов.
Л. Миркин

•22045. **Кристаллическая структура водорода и дейтерия. Коган В. С., Лазарев Б. Г., Булатова Р. Ф.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, 31, № 3, 541

Рентгенографически методом порошка при острофокусной съемке исследована кристаллич. структура твердого D_2. Структура тетрагональная, a 5,4 А, c/a 0,94, ρ (рент) 0,18. Исследование D_2 и H_2 при 1,5—4,1° К показывает отсутствие полиморфных превращений в этом интервале т-р. Авторы утверждают, что данные о гексагон. структуре твердого H_2 (Keesom W. H. и др., Comm. Phys. Univ., Leiden, 1930, 209d) и о его оптич. изотропности (Wahl W., Proc. Roy. Soc., 1913, A88, 61) неверны. Порошкограммы H_2 проиндицированы также в тетрагон. сингонии.
В. Глазков

22046. **Определение кристаллической структуры σ-фазы в системах железо — хром и железо — молибден. Бергман, Шумейкер** (The determination of the crystal structure of the σ phase in the iron — chromium and iron — molybdenum systems. Bergman Gunnar, Shoemaker David P.), Acta crystallogr., 1954, 7, № 12, 857—865 (англ.)

Рентгенографически определена кристаллич. структура σ-фазы в системе Fe — Cr (46,5 ат.% Cr) и Fe — Mo (1 : 1). Параметры решетки: Fe — Cr a 8,800, c 4,544 А; Fe — Mo a 9,188, c 4,812 А, $Z = 30$ атомов, ф. гр. $P4_2/mnm$. Структура почти идентична найденной для β-U (Tucker C. W., Science, 1950, 112, 448).
В. Глазков

22047. **Структура зон Гинье — Престона. I. Трансформация Фурье интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей зоной Гинье — Престона. Томан** (The structure of Guinier — Preston zones. I. The Fourier transform of the diffuse intensity diffracted by a Guinier — Preston zone. Toman Karel), Acta crystallogr., 1955, 8, № 9, 587—591 (англ.)

Теоретическое исследование возможности прямого спределения структуры зон Гинье — Престона (ЗГП) в стареющем сплаве Al-Cu. В основу положена интерпретация интегральных интенсивностей в областях аномального рассеяния, вытянутых параллельно оси Z обратного пространства, на основе обычной общей модели ЗГП. Решетка ЗГП предполагается куб. гранецентрированной и распределение атомов Cu в каждой отдельной плоскости зоны — произвольным. Фазовые соотношения между отдельными ЗГП не рассматриваются. В результате анализа выражения Гинье для амплитуды излучения, рассеянного ЗГП, получены в виде тригонометрич. рядов ф-лы для интегральной интенсивности I (l) диффузных стержней при четных и нечетных h, k. I (l) рассматривается как функция непрерывного изменения индекса l. Коэфф. I (l) зависят от структуры ЗГП, а именно: от разности атомных конц-ий Cu в матрице и в отдельной плоскости ЗГП, а также от величины смещения отдельной плоскости ЗГП относительно правильного ее положения в матрице. Показано, что трансформация Фурье позволяет найти коэфф. рядов I (l) и тем самым подойти к характеристике структуры ЗГП. Метод в первом и втором приближениях не позволяет учесть асимметрию ЗГП. Определяются усредненные значения разности атомных конц-ий и смещений с точностью до постоянного множителя.
Р. Звинчук

22048. **Интерметаллические соединения Li с Pb. I. Структуры Li_3Pb и Li_7Pb_2. Залкин, Рамзи** (Intermetallic compounds between lithium and lead. I. The structures of Li_3Pb and Li_7Pb_2. Zalkin Allan, Ramsey William J.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 2, 234—236 (англ.)

Рентгеноструктурным методом исследованы сплавы Li с Pb (отношение Li/Pb 4,0—2,5). Рентгенограммы порошков указывают на наличие в указанном интервале конц-ий 4 соединений: Li_4Pb, Li_7Pb_2, Li_3Pb и Li_5Pb_2. Li_3Pb изоструктурно соединениям β-Li_3Bi и β Li_3Sb; структура куб. гранецентр., a 6,687 А, ρ (рент.) 5,06, ф. гр. $Fm3m$. Положения атомов: Pb в 4 (a) 000, $Li_{(1)}$ в 4 (b) $^1/_2\,^1/_2\,^1/_2$, $Li_{(2)}$ в 8 (c) $^1/_4\,^1/_4\,^1/_4$. Межатомные расстояния (в А): Pb — 8 Li 2,90; —6 Li 3,34; $Li_{(1)}$— 8 Li 2,90; —6 Pb 3,34; $Li_{(2)}$ — 4 Li 2,90; —4 Pb 2,90; —6 Li 3,34. Структура Li_3Pb близка к структурам Li и LiPb. Li_7Pb_2 имеет гексагон. структуру: (a 4,751, c 8,589 А, $\rho_{(эксп.)}$ 4,53 $\rho_{(эксп.)}$ (рент.) 4,59, ф. гр. $C321$. Положения атомов: Pb в 2 (d) $^1/_3$, $^2/_3$, z; с $z={}^1/_4$; $Li_{(1)}$ в 2 (d) с $z = -{}^1/_2$ и 2 (d) с $z = -{}^5/_{12}$; $Li_{(2)}$ в 2 (c) 00z с $z= {}^1/_3$; $Li_{(3)}$ в 1 (a) 000. Структура Li_7Pb_2 образуется из структуры типа Na_3As (α- Li_3Sb) путем внедрения 1 атома Li и смещения 2 атомов Li (на 1 ячейку); она родственна также структуре Li_3Pb. Межатомные расстояния (в А):Pb — 5 Li 2,82—2,86; — 6 Li 3,08; $Li_{(1)}$—1 Pb 2,86; —3 Pb 3,08; —4 Li 2,82—2,86; —3 Li 3,08; $Li_{( )}$—3 Pb 2,82—2,86; —5 Li 2,82—2,86; Li_3 —8 Li 2,82—2,86. Структуры соединений приблизительного состава Li_5Pb_2 и Li_4Pb подробно не исследовались. Соединение $Li_{10}Pb_3$

(Rollier M. A., Arreghini E., Z. Kristallogr., 1939, **101**, 470) не было найдено. П. Крипякевич

22049. **Новая сложная фаза в высокотемпературном сплаве. Битти, Вер-Снайдер** (A new complex phase in a high temperature alloy. Beattie H. J., VerSnyder F. L.), Nature, 1956, **178**, № 4526, 208—209 (англ.)

Выделена электролитически и исследована рентгенографически *G*-фаза, образующаяся по границам зерен высокотемпературного сплава А-286 и имеющая состав (вес. %): C 0,05; Cr 15; Ni 26; Mo 1,15, Si 0,50; Fe 53,5; Ti 20; Al 0,17; V 0,2. Порошкограмма *G*-фазы, снятая на излучении Cu-K_α и измеренная на диффрактометре, проиндицирована на основе гранецентрир. куб. решетки с *a* 11,20А, возможные ф. гр. $F23$, $Fm3m$, $F432$, $F\bar{4}3m$, $Fm3m$. Законы погасания исключают аналогию со структурой η-карбида (ф. гр. $Fd3m$), значение параметра решетки и ход интенсивности рефлексов исключают совпадение со структурой карбида $M_{23}C_6$ (ф. гр. $Fm3m$). На основе этого авторы приписывают *G*-фазе новый тип структуры. Г. Гольдер

22050. **Рентгенографическое исследование соединений в системах Bi — Rh и Bi — Pd в связи с изучением сверхпроводимости. Журавлев Н. Н., Жданов Г. С.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 6, 708—713

Проведено микроскопич. и рентгенографич. исследование систем Bi — Rh и Bi — Pd с целью выяснения причин, приводящих к изменению т-ры перехода (T_k) в сверхпроводящее состояние (СС) или к потере способности к такому переходу при различных термообработках сплавов. Определены плотность, микротвердость, габитус, т-ра перехода в сверхпроводящее состояние, приведены некоторые данные об атомной структуре кристаллов этих систем. Соединение BiRh кристаллизуется в гексагон. сингонии, $T_k = 2{,}06°$ K. Для Bi_2Rh получены кристаллы 2 модификаций: α (высокотемпературная)—монокл., не переходящая в СС до $T_k = 1{,}3°$ K; β (низкотемпературная) — ромбич., также не переходящая в СС до T_k 1,3° K. Для Bi_4Rh получены кристаллы 3 модификаций: α — кубич. не переходящая в СС до 0,1° K, β — ромбич., $T_k = 3{,}2°$ K; γ — гексагон., $T_k = 2{,}7°$ K. Построена предварительная диаграмма плавкости системы Bi — Pd и исследованы некоторые физ. свойства соединений в этой системе. Соединение Bi_2Pd существует в 2 модификациях: α — монокл., $T_k = 1{,}7°$ K; β — тетрагон., $T_k = 4{,}25°$ K. Bi-Pd—ромбич., $T_k = 3{,}7°$ K. На примерах сплавов Bi—Rh и Bi — Pd показана связь полиморфных превращений бинарных соединений с изменением T_k. Показано, что изменение СС связано с изменением атомной кристаллич. структуры соединения. Г. Гольдер

22051. **Взаимодействие богатых металлом высокоплавких силицидов с бором, углеродом, азотом и кислородом. Новотный, Лукс, Куделька** (Das Verhalten metallreicher, hochschmelzender Silizide gegenüber Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Nowotny H., Lux B., Kudielka H.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 3, 447—470 (нем.)

Исследовано взаимодействие силицидов переходных металлов IV—VI групп с C, N_2, B и O_2 в областях с содержанием ∼ 40 ат.% Si. Рассмотрены условия образования тройного соединения со структурой типа $D8_8$. Показано, что его образование в системе Zr — Si в отсутствие добавок вызвано загрязнениями Zr. Легче всего фаза $D8_8$ образуется при введении C, затем B, в меньшей мере N_2. Кислород ведет к ее образованию лишь при взаимодействии с силицидом Zr. Установлены приблизительные границы полей при 1400° в системах V — Nb — Si и V — Ta — Si. Установлено образование непрерывного ряда твердых р-ров между V_5Si_3 и Ta_5Si_3. Показано, что Nb_5Si_3 растворяет до 40 мол%. V_5Si_3. Н. Лужная

22052. **Кристаллическая структура WAl_{12}, $MoAl_{12}$ и (Mn, Cr)Al_{12}. Адам, Рич** (The crystal structure of WAl_{12}, $MoAl_{12}$ and (Mn, Cr)Al_{12}. Adam J., Rich J. B.), Acta crystallogr., 1954, 7, № 12, 813—816 (англ.)

Рентгенографически (прецизионный метод порошка) определена структура WAl_{12}. Параметры куб. объемноцентрир. решетки: *a* 7,58A, ρ (рент.) 3,88, $Z = 2$, ф. гр. $Im3$. Координаты атомов: W в 0,0,0; ½, ½, ½; 24 Al в 24 (*g*) Oyz с $y = 0{,}184$, $z = 0{,}309$. Соединения $MoAl_{12}$ и (Mn, Cr)Al_{12} (*G*-фаза) изоморфны с WAl_{12}. Межатомные расстояния (в A): M — Al (M = W, Mo или (Mn, Cr)) равны соответственно 2,72, 2,72, 2,70; среднее Al — Al 2,84, 2,84 и 2,81. В. Глазков

22053. **Кристаллическая структура WAl_5. Адам, Рич** (The crystal structure of WAl_5. Adam J., Rich J. B.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 6, 349—350 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование структуры δ-фазы системы W — Al. Параметры гексагональной решетки: *a* 4,9020, *c* 8,8570 A. Получены рентгенограммы монокристаллов; при окончательном уточнении структуры использовалась порошковая рентгенограмма, содержащая 45 линий, интенсивность которых измерялась на микрофотометре. Число Z определялось из предположения, что объем, занимаемый атомом в сплаве, равен объему, занимаемому атомом в элементе. Это привело к ф-ле WAl_5, а не W_2Al_9, как предполагалось ранее (Clark W. D., J. Inst. Metals, 1940, 66, 271), ρ(рент.) 5.71, ф. гр. $P6_3$ (без центра симметрии); положения атомов: W в 2(*b*) ⅓ ⅔ *z* с $z = ½$; Al в 2(*b*) с $z=0$; Al в 2(*a*) 00*z* с $z=0$; Al в 6(*c*) *xyz* с $x=y=⅓$, $z=¼$. Фактор достоверности $R=0{,}06$. Структура WAl_5 представляет собой полную упаковку со слоями четырех сортов расположенных по закону $ABA'C$... Слои *A* и *A'* содержат атомы Al и W, слои *B* и *C* содержат только атомы Al. Межатомные расстояния и координация: $Al_A - 3Al_A$, $Al_A - 3W_A$, $Al_{B(C)} - 6Al_{B(C)}$, $W_A - 6Al_A$ 2,83 A; $Al_A - 3Al_{B(C)}$, $Al_{B(C)} - 2Al_A$, $Al_{B(C)} - 1W_A$, $W_A - 3Al_{B(C)}$ 2,75 A. По сходству порошковых рентгенограмм авторы предполагают изоморфизм (или чрезвычайную близость) структуры WAl_5 и $MoAl_5$. Р. Озеров

22054. **Кристаллические структуры KHg и KHg_2. Дьюэлл, Бензигер** (The crystal structures of KHg and KHg_2. Duwell E. J., Baenziger N. C.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 11, 705—710 (англ.)

Рентгенографически (методы Вейссенберга и прецессионный) исследованы KHg (I) и KHg_2 (II). Параметры трикл. решетки I: *a* 6,59, *b* 6,76 *c* 7,06 A, α 106°5′ β 101°52′, γ 92°47′ ρ(рент.) 5,41, ρ(эксп.) 5,47, $Z = 4$, ф. гр. $P\bar{1}$. Положение атомов Hg в I определено из проекций Патерсона (0*kl*) и уточнено по проекциям ρ(0*kl*) и ρ(*hk*0). Координаты атомов K в I определены на основании пространственных соображений и из проекций Фурье и уточнены методом наименьших квадратов. Межатомные расстояния (в A): Hg — Hg 3,02—3,36, K — K 3,65—4,46, K — Hg 3,56—3,75. Параметры ромбич. решетки II: *a* 8,10, *b* 5,16, *c* 8,77 A, ρ(рент.) 7,88, ρ(эксп.) 7,95, $Z = 4$, ф. гр. $Imma$. Координаты атомов в II определены методом проб и уточнены по проекциям Фурье. Структура типа деформированного AlB_2, межатомные расстояния (в A): Hg—Hg 3,00—3,08, K — K 4,13, K — Hg 3,52—3,74. Атомы Hg образуют в обеих структурах немного искаженные плоские квадратные группы, соединенные в форме цепей в I и в трехмерные сетки в II. Расстояния Hg — Hg того же порядка что и в металлич. Hg. Исследованы также монокристаллы K_5Hg_7 (*a* 9,99 *b* 19,23, *c* 8,25 A, ρ(рент.) 6,70, ρ(эксп.) 6,61, $Z = 4$,

ф. гр. *Pbcm*) и KHg_{11}, которое оказалось изоструктурным $RbHg_{11}$, $SrHg_{11}$, $BaHg_{11}$. В. Глазков

22055. К вопросу об изоморфизме соединений типа A^{III}—B^{V}. Горюнова Н. А., Федорова Н. Н., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 7, 1339—1341

См. РЖФиз, 1956, 13368.

22056. Решетка гипотетической недокиси свинца и некоторых высших его окислов. Феррари, Нарделли, Кавалька (Il reticolo del presunto sottossido di piombo e quello di alcuni ossidi superiori di piombo. Ferrari Adolfo, Nardelli Mario, Cavalca Luigi), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 1-2, 145—152 (итал.)

Нагреванием в течение 30 час. PbO_2 при 280° в вакууме (~ 50 *мм* рт. ст.) получена смесь двух фаз состава $PbO_{1,605}$ и $PbO_{1,718}$ с параметрами куб. решетки, равными соответственно 5,46 и 5,43А. Нагреванием $Pb(CH_3COO)_2$ при 294° в токе сухого воздуха в течение 7—49 дней получен ряд образцов, близких по составу к Pb_2O_3 с аналогичной структурой. Соединения PbO_x (параметр решетки ~5,4) можно, по-видимому, рассматривать как твердые р-ры O в Pb (параметр решетки *a* 4,9 A). Авторы считают, что к соединениям этого типа (на основании близости структурных данных) следует отнести также описанные ранее окислы Pb_7O_{11} (Holtermann C., Laffitte P., C. r. Acad. sci., 1937, **204**, 1813) и Pb_5O_8 (Clark, Rowan, J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 1305). Гипотетич. соединение Pb_2O (Ferrari A., Gazz. chim. ital., 1926, **44**, 625), которое не удалось получить повторно, очевидно, являлось смесью PbO_x и Pb. Т. Хоцянова

22057. Опыты по окислению магнетита в маггемит. Сальдау Э. П. В сб.: Кристаллография. Вып. 5. М., Металлургиздат, 1956, 249—257

Рентгенографически (метод Дебая) исследован процесс окисления порошка магнетита из месторождения Питкяранта в маггемит при прокаливании на воздухе в течение 1—4 час. при т-ре 100, 200 и 300°. Обнаружено существование серии промежуточных соединений со структурой шпинели (Fe^{+2}_{1-x}, $Fe^{+3}_{^2/_3x}$) $Fe_2^{3+}O_4$, где $0 \leqslant x \leqslant 1$. Подобная серия переходов существует и для других минералов (гаусманит). Превращение магнетита в маггемит при различных т-рах идет по двум направлениям: а) уменьшение параметра решетки магнетита и б) вынос $^1/_3$ Fe^{2+} с попутным образованием гематита, кол-во которого при дальнейшем нагревании растет. При 200° кривая параметр решетки — продолжительность нагревания становится пологой с a(мин.) = 8,381 kX, при 300° a(мин.) = = 8,362 kX. А. Чемоданов

22058. Отражение и пропускание рентгеновских лучей кварцем вблизи угла Брэгга. Бругрен (The reflection and transmission of X-rays in quartz near the Bragg angle. Brogren Gösta), Arkiv. fys., 1954, **8**, № 4, 371—382 (англ.)

Двукристальный спектрометр использовался для проверки полученных ранее (РЖХим, 1956, 38761) и в настоящей работе теоретич. выводов об аномальном пропускании рентгеновских лучей совершенным кристаллом кварца (плоскости ($10\bar{1}0$) и ($11\bar{2}0$)) вблизи углов Брэгга для линий Au-L_{α_1}, Au-L_{β_1} и Mo-K_{α_1}. Кристаллы размерами 25 × 15 × 0,45 *мм* подвергались шлифовке и полировке с последующим травлением. Расположение кристалл-монохроматора и кристалл-анализатора соответствовало случаю Брэгга — Лауэ, интенсивность пропускания и отражения измерялась двумя Г.— М.-счетчиками. Толщина кристаллов определялась по поглощению в них K_α-излучения Mo. Автор отмечает качеств. и в случае отражения от плоскости ($10\bar{1}0$)) колич. согласие теории с экспериментом. В случае отражения от плоскости ($11\bar{2}0$) соответствующие кривые пропускания имеют большую ширину и меньшую высоту, чем теоретич. кривые, что обусловлено, по мнению автора, дефектами кристаллов. Однако во всех случаях результаты для кварца оказываются лучше, чем для кальцита, откуда следует, что кварц является более совершенным кристаллом. Р. Баринский

22059. Аномальное пропускание рентгеновских лучей кристаллом по обе стороны *K*-края поглощения элемента, входящего в состав кристалла. Бругрен, Нурдлинг (The anomalous X-ray transmission through a crystal on both sides of the *K* absorption edge of an element in the crystal. Brogren Gösta, Nordling Carl), Arkiv fys., 1955, **9**, № 4, 349—351 (англ.)

Двукристальный спектрометр использовался для проверки полученных ранее теоретич. выводов (РЖХим, 1956, 38761) о возникновении аномалии в величине пропускания рентгеновских лучей, если длина волны последних оказывается меньше длины волны *K*-края поглощения одного из элементов, входящих в состав кристалла. Проверка производилась на кристаллах ZnS толщиной 0,1 *мм* в положении Брэгга — Лауэ (плоскости (110)). Интенсивность пропускания и отражения измерялась одновременно двумя Г.— М.-счетчиками. Опыты подтвердили качеств. согласие теории с экспериментом: для длины волны L_{α_2}-линии Au (меньшей длины волны *K*-края поглощения Zn) наблюдается аномальное пропускание рентгеновских лучей кристаллом ZnS, для длины волны L_{α_1}-линии Pt (лежащей с длинноволновой стороны *K*-края Zn) никаких аномалий не обнаружено. Колич. согласия теории с экспериментом авторы и не предполагали, так как кристаллы оказались не совершенными, а весьма мозаичными, что привело к сильному расширению и смещению полученных кривых. Однако вследствие близости длины волны L_{α_1}-излучения Au к *K*-краю поглощения Zn аномалии в величине пропускания оказались настолько велики, что даже при значительной мозаичности кристаллов их удалось обнаружить на опыте. Р. Баринский

22060. Прецизионное определение констант решетки щелочно-земельных сульфидов MgS, CaS, SrS и BaS. Гюнтерт, Феслер (Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten der Erdalkalisulfide MgS, CaS, SrS und BaS. Güntert O. J., Faessler A.), Z. Kristallogr., 1956, **107**, № 5-6, 357—361 (нем.)

Приводятся результаты прецизионного определения параметров решетки MgS, CaS, SrS, BaS (асимметричные порошкограммы, камера Зеемана, $D = 57,7$ *мм*, λ Cu-K_α, Co-K_α, Ni-K_α). Предварительно камера была апробирована определением констант решетки чистого Au. При вычислении учитывались и устранялись ошибки, обусловленные поглощением и преломлением рентгеновских лучей, несовершенством камеры и установки образца, неточностью промера пленки, колебаниями т-ры. Окончательные результаты: (в kX): MgS *a* 5,1929 ± 0,0003 (т-ра 21°); CaS 5,6790 ± 0,0002 (21,5°); SrS 6,0078 ± 0,0003 (20°); BaS 6,3748 ± 0,0004 (21°). Дается сравнение с результатами предыдущих исследователей. В. Бакакин

22061. Перераспределение электронной плотности в кристалле сернистого кадмия в связи с изменениями его электропроводности. Шувалов Ю. Н., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 4, 753—756

Проведено рентгенографич. исследование (метод Вейссенберга) гексагон. кристаллов CdS с различной проводимостью (сопротивление от 110 до 0,0025 *Мом·см*). Построенные проекции (001) электронной плотности показывают, что в низкоомных

кристаллах между разноименными атомами образуются или усиливаются «электронные мостики», чем и объясняется увеличение проводимости. Вывод подтвержден исследованием рентгенограмм порошка, а также съемкой кристаллов CdS при освещении и нагревании.
В. Самсонов

22062. Металлографическое исследование превращения порядок — беспорядок в феррите лития. Бехар (Étude micrographique de la transformation ordre-désordre du ferrite de lithium. Behar Isaac), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 20, 2465—2468 (англ.)

Металлографическое и рентгенографич. исследования изменений структуры феррита Fe_5LiO_8 в результате термич. обработки показали, что после нагревания при 1150° в течение 3 час. и закалки в воде получается только одна неупорядоченная фаза, обладающая структурой шпинели. После отпуска на 650° (2 часа) в микроструктуре появляется вторая фаза, а на рентгенограмме обнаруживаются линии сверхструктуры. Двухфазная структура образуется при отжиге при 1150° в течение 30 мин. Последующий отпуск на 740° показывает, что в кристаллах упорядоченной фазы растут дендриты неупорядоченной.
Я. Селисский

22063. Новый тройной борид Cr_2NiB_4. Пост, Пипиц, Херц (A new ternary boride: Cr_2NiB_4. Post Benjamin, Pipitz Egon, Herz William H.), Powder Metallurgy Bull., 1956, **7**, № 3—6, 149—152 (англ.)

Смеси порошков 74% CrB_2 + 26% Cr (**I**), 73% CrB_2 + 13% Cr + 14% Ni (**II**), 71,5% CrB_2 + 28,5% Ni (**III**), 90% CrB_2 + 10% Ni (**IV**), 98% CrB_2 + 2% Ni (**V**), спрессованные при 1500—1700° (**I, II, III**) или подверженные спеканию при 1650° (**III** и **IV**), были исследованы рентгеноструктурным методом (λ Cu-K_α). Рентгенограммы порошка указывают на следующий фазовый состав: **I** Cr_3B_4, **II** (хим. состав $Cr_{2,5}Ni_{0,5}B_4$)Cr_3B_4 и следы Cr_2NiB_4, **III** Cr_2NiB_4, **IV** 65% CrB_2 и 35% Cr_2NiB_4, **V** 93% CrB_2 и 7% Cr_2NiB_4. Установлено, что Cr_2NiB_4 представляет собой новое тройное соединение; его рентгенограмма отличается от рентгенограммы Cr_3B_4. Соединение принадлежит к ромбич. сингонии (*a* 6, 05, *b* 12,67, *c* 5,96 А). Элементарная ячейка Cr_2NiB_4 в $\sim$ 4 раза больше ячейки Cr_3B_4 (*a* и *c* удвоены). Положения атомов не были определены.
П. Крипякевич

22064. Кристаллическая структура амида натрия. Залкин, Темплтон (The crystal structure of sodium amide. Zalkin Allan, Templeton David H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 821—823 (англ.)

При рентгенографич. исследовании структуры $NaNH_2$ получено аналогичное расположение атомов Na и N, но несколько отличные параметры решетки и координаты атомов по сравнению с ранее опубликованными данными (РЖХим, 1956, 190). Периоды решетки определены из порошкограмм в излучении Cr-K_α. Получены следующие данные (в скобках приведены параметры других авторов): *a* 8,964; (*b* 8,929), *b* 10,456 (*c* 10,427); *c* 8,073; (*a* 8,060) А; $\rho_{(изм.)}$ 1,40 (1,39), $\rho_{(рент.)}$ 1,37 (1,38); $Z = 16$; ф. гр. *F ddd*. Положения атомов: 16 Na в (*f*): $\pm$ (0,*y*, 0; $^1/_4$, $^1/_4$, + *y*, $^1/_4$; 16 N в (*g*) $\pm$ (0,0,*z*; $^1/_4$, $^1/_4$, $^1/_4 + z$). Структура уточнена из одномерного ряда электронной плотности вдоль (0, *y*, 0) и (0, 0, *z*). Определены параметры $y = 0{,}146$; $z = 0{,}236$. Найдены межатомные расстояния (в А); 2Na — N 2,44; 2Na — N 2,49; 2Na — Na 3,05; 1Na — Na 3,06; N — N от 3,81 до 4,11. Водородные связи в структуре отсутствуют. Каждый атом Na имеет к. ч. 4 в отношении атомов N и наоборот. Эти атомы N образуют почти правильное тетраэдрич. расположение вокруг атома Na, но 4 атома Na, соседних атому N, имеют сильно искаженную тетраэдрич. конфигурацию, сдвинутую по одну сторону атома N, вследствие чего с другой стороны последнего образуются пустоты. Рациональная упаковка атомов H не допускает их свободного вращения. Лучшая упаковка атомов H достигается при параметрах *x* 0,08, *y* — 0,03, *z* 0,32, что приводит к расстояниям: H — N 1,01, H — H 1,6 (в том же ионе); H — H 2,3 (в соседних ионах); H — Na 2,2 А.
Г. Гольдер

22065. Кристаллическая структура биксбиита (Fe, Mn)$_2$O$_3$. Дакс (Die Kristallstruktur des Bixbyits (Fe, Mn)$_2$O$_3$. Dachs H.), Z. Kristallogr., 1956, **107**, № 5-6, 370—395 (нем.)

В связи с возможностью ошибок при расшифровке гомометрич. структур (Patterson A. L., Nature, 1939, **143**, 939) проведено повторное структурное исследование биксбиита (Fe, Mn)$_2$O$_3$ (**I**), структура которого была определена ранее (Pauling L., Shappell M. D., Z. Kristallogr., 1930, **75**, 128) методом проб. Работа выполнена на кристаллах куб. облика (Южная Африка), использованы рентгенограммы колебания и порошкограммы ($D_{(камеры)}$ = 180 *мм*, λ Cr-K_α). Координаты атомов определены на основании интенсивностей рефлексов по параметрич. методу, при расчете абс. интенсивностей использованы порошкограммы смеси **I** с магнетитом. Величины *F* рассчитаны с учетом всех влияющих факторов. Полученные данные (*a* 9,40 $\pm$ 0,01 А, $Z = 16$, ф. гр. *Ia*3; (Fe, Mn) в 8 (*b*) и 24 (*d*), O в 48 (*e*); $x_{Fe,Mn} = -0{,}0344 \pm 0{,}003$, xO = 0,338$\pm$0,01, yO = 0,100$\pm$0,01, zO = 0,125$\pm$0,01) согласуются с результатами более раннего исследования.
В. Бакакин

22066. Фазы со структурой типа перовскита, содержащие четырехвалентные железо и марганец. Бризи (Fasi a struttura perowskitica contenenti ferro e manganese tetravalenti. Brisi C.), Ann. chimica, 1955, **45**, № 4-5, 431—438 (итал.)

Нагреванием при высокой т-ре смеси $SrCO_3$ и Fe_2O_3 получено соединение $Sr(Fe_{1-2x}^{IV} Fe_{2x}^{III})O_{3-x}$ (РЖХим, 1955, 31090). Кристаллич. структура относится к идеальному типу перовскита с пустотами в решетке, соответствующими положениям ионов O^{2-}. В продуктах, полученных спеканием на воздухе при $\sim$ 1100° (*a* 3,853 А), степень окисления железа 3,5, т. е. число ионов Fe^{4+} и Fe^{3+} приблизительно одинаково. Исследовалось изменение состава соединения с т-рой. У продукта, нагревавшегося на воздухе до 1350°, а затем подвергнутого закалке, степень окисления снижается до 3,40. При термич. обработке продукта при более низких т-рах степень окисления увеличивается и после 10-часового отжига при 750° и последующего медленного охлаждения в токе O_2 принимает максимально достижимое эксперим. значение 3,75. Возможность получения соединения состава $SrFeO_3$ кажется сомнительным. Рентгенограммы продуктов со степенью окисления 3,40 и 3,75 практически идентичны и приводят к одинаковым значениям *a*. Такое постоянство *a* может быть объяснено борьбой двух противоположных тенденций: сокращение (увеличение), вызываемое появлением новой (исчезновением) вакантной позиции, уравновешивается увеличением (уменьшением) размера иона при переходе $Fe^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+}$. Предполагая для гипотетич. структуры $SrFeO_3$ *a* 3,85А, имеем: O—O 2,73, Sr — O 2,73, Fe — O 1,93А, откуда $R_{Fe^{4+}}$ 0,58А. Исследовались соединения, полученные спеканием $HaCO_3$, $SrCO_3$ и Fe_2O_3 с молярным соотношением $MeCO_3/Fe_2O_3 = 2:1$ и степенями окисления 3,50—3,10. Вблизи соединения состава $BaFeO_3$ наблюдается псевдокуб. структура типа перовскита

(*a* 4,02A). Исследование возможности замещения Fe на Mn в структуре $SrFeO_3$ проводилось на смесях, получаемых спеканием Fe_2O_3, $SrCO_3$ и $MnCO_3$. Получено соединение, близкое по составу к $SrMnO_3$ и содержащее 96% Mn^{4+} (степень окисления 3,95; RMn^{4+} 0,52A). Соединение, содержащее 75% Mn^{4+}, обладает структурой типа перовскита (*a* 3,83 A). Для смесей $SrFeO_3$ — $SrTiO_3$ получен непрерывный ряд твердых р-ров во всей области от $SrFeO_3$ до $SrTiO_3$. Изменение параметра решетки *a* в зависимости от состава не подчиняется правилу Вегарда (эксперим. значения выше вычисленных по линейной зависимости). Для $SrTiO_3$ *a* 3,902A ($R_{Ti^{4+}}$ 0,60A). Т. Хоцянова

22067. Аномальное пропускание рентгеновских лучей кальцитом. II. Исследования в интервале длин волн 558—1932X. Б р у г р е н, А д е л л ь (The anomalous X-ray transmission in calcite. II. Investigations in the wavelength range 558 X.U — 1932 X.U. B r o g r e n G ö s t a, A d e l l Ö v e d), Arkiv fys., 1954, **8**, № 5, 401—426 (англ.)

С помощью двукристального спектрометра авторы произвели эксперим. проверку правильности полученных ранее теоретич. выводов (часть I, РЖХим, 1956, 38761), касающихся аномального пропускания и отражения рентгеновских лучей с длинами волн в интервале 558—1932 X совершенным кристаллом кальцита (плоскости (211)) вблизи угла Брэгга. Расположение кристалл-монохроматора и кристалл-анализаторов (толщиной 0,91, 0,47 и 0,34 *мм*) соответствовало двум случаям отражения: Брэгга — Лауэ и Лауэ — Лауэ. Интенсивность отражения и пропускания рентгеновских лучей измерялась одновременно двумя Г.—М.— счетчиками, относительная калибровка которых была проведена с большой тщательностью. После шлифовки и полировки кристаллы кальцита подвергались травлению. Толщина кристаллов определялась по поглощению в них рентгеновских лучей, после чего вводилась соответствующая поправка. Во всех случаях авторы обнаружили качеств. согласие теории с экспериментом. В случае толстого кристалла (0,91 *мм*) в положении Брэгга колич. отличия формы эксперим. кривых от теоретич. заключаются в уменьшении высоты максимума и значительном уширении кривых. Авторы объясняют эти отличия несовершенством толстого кристалла, обусловленным шлифовкой и полировкой (в результате чего возникают дефекты, которые не устраняются травлением), а также непараллельностью пучка рентгеновских лучей. Картина значительно улучшается с уменьшением толщины кристалла или увеличением длины волны. В положении Лауэ — Лауэ эксперим. и теоретич. кривые имеют почти идентичную форму и параметры. Авторам удалось также подтвердить предсказанную теорией асимметрию в форме кривой отражения рентгеновских лучей от совершенного кристалла. Р. Баринский

22068. Влияние условий осаждения на структуру карбонатов щелочно-земельных металлов. Д е р к о (Wpływ warunków strącania na strukturę węglanów ziem alkalicznych. D e r k o H a l i n a), Elektronika, 1955, **1**, № 1-2, 39—48 (польск.)

Исследована зависимость структуры карбонатов щел.-зем. элементов, обусловливающей эмиссионные свойства приготавливаемых на их основе оксидных катодов, от т-ры осаждения карбонатов и от конц-ии исходных солей при данном процентном составе компонентов. Установлено, что наиболее правильную кристаллич. структуру смешанных карбонатов (Ba, Sr) и самую высокую эмиссию в электронных лампах удается получить при составе двойных карбонатов 50 : 50 мол.% и при т-ре осаждения 92°. Наилучшие условия осаждения карбонатов (Ba, Sr, Ca) при соотношении 50 : 45 : 5 вес.% найдены при т-ре 92°. В обоих случаях конц-ия исходной соли (напр. $Ba(NO_3)_2$) составляла 0,5 *моль/л*. Г. Гольдер

22069. Связь между морфологией и кристаллической структурой для циркона и KH_2PO_4. Х а р т м а н (The morphology of zircon and potassium dihydrogen phosphate in relation to the crystal structure. H a r t m a n P.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 9, 721—727 (англ.)

Теория периодич. цепей связей (РЖХим, 1956, 18544) применена при рассмотрении связи морфологии со структурой для кристаллов циркона. Вычислена энергия решетки и энергии связи для некоторых граней в предположении ионной структуры циркона с ионами Zr^{4+} и SiO_4^{4-}. Введена поправка на тетраэдрич. форму силикатного иона. В основном высокая энергия связи соответствует низким *P*- и *F*-значениям (Niggli P., Z. Kristallogr., 1923, 58, 490) устойчивости простых форм. Наиболее важными зонами являются [001], [100] и [111]. Дано объяснение развития этих зон. Проведено вычисление электростатич. энергии решетки и энергий связи для граней (010) и (011) KH_2PO_4. Выведен «теоретич. габитус» для кристаллов циркона и KH_2PO_4, который находится в хорошем согласии с наблюдаемым. Наблюдавшиеся фронты роста на грани (010) кристалла KH_2PO_4 ‖ [100] объясняются с помощью роста, контролируемого поверхностной миграцией ионов. Л. Цинобер

22070. Структуры окси- и гидроксисолей некоторых четырехвалентных катионов. Л у н д г р е н (The structures of oxide and hydroxide salts of some tetrapositive ions. L u n d g r e n G e o r g), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 585—588 (англ.)

В продолжение более ранних исследований автора (РЖХим, 1954, 14207, 26735) рентгенографически изучены $TiOSO_4 \cdot H_2O$ (I), $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ (II) и аналогичный хромат Zr (III). Соединение I содержит цепи $(TiO)_n^{2n+}$, расстояние Ti — O 1,85 A. II очень легко растворяется в воде и содержит, по-видимому, изолированные октаэдры VO_6. В III определено положение только атомов Zr, однако предварительные результаты показывают, что структура состоит из цепеобразных комплексов. Для $Ce_6O_4(OH)_4(SO_4)_6$ уточнены по трехмерным рядам Фурье параметры всех атомов O. Расстояния Ce — O (2,32—2,34 A) такие же, как в CeO_2. Э. Гилинская

22071. Длина связи Hg — Hg в ионе Hg_2^{2+}. Часть I. Кристаллическая структура $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Г р д е н и ч (The Hg — Hg bond length in the mercurous ion. Part I. The crystal structure of mercurous nitrate dihydrate. G r d e n i ć D.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1312—1316 (англ.)

Как показано ранее (Havighurst, J. Amer. Chem. Soc., 1926, 48, 2113), в линейных молекулах X — Hg — Hg — X (X = Cl, Br, J) расстояние Hg — Hg зависит от аниона. Рентгеноструктурное исследование кристаллов $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ проведено с целью определения расстояния Hg — Hg. Параметры решетки: *a* 8,64, *b* 7,52, *c* 6,30 A, β 103°48′, Z = 2, ф. гр. $P2_1/n$. Положения атомов найдены по проекциям Паттерсона и электронной плотности (*h*0*l*) и (0*kl*). Атомы Hg связаны в пары центром симметрии; расстояние Hg — Hg равно 2,54 ± 0,01A (2,53 A в Hg_2Cl_2). Ионы NO_3^-, группируясь вокруг винтовой оси, образуют бесконечные цепи, связанные друг с другом водородными связями с участием молекул H_2O. Расстояние между цепями равно 2,60, внутри цепи 2,86 A. Каждый атом Hg имеет к. ч. 4 : Hg — Hg 2,54 A, Hg — 2 O (от одной нитрогруппы) 2,40 и 2,42 A, Hg — H_2O 2,15 A. Это очень короткое расстояние Hg — H_2O означает, веро-

ятно, большое поляризующее влияние ионов Hg_2^{2+} на H_2O и образование оксониевых ионов $[H_2O - Hg - Hg - H_2O]^{2+}$. Угол Hg — Hg — H_2O равен 160°. Отклонение от 180° вызывается воздействием водородной связи. Расстояния Hg — O 2,40 и 2,42 A почти равны сумме ионных радиусов Hg^+ (1,10) и O^{2-} (1,35 A).
Е. Шугам

22072. Строение кристаллов тетрахлорокобальтоата цезия Cs_2CoCl_4. Порай-Кошиц М. А., Кристаллография, 1956, 1, № 3, 291—299

Соединение Cs_2CoCl_4 образует ромбич. кристаллы. Параметры решетки: *a* 9,737, *b* 12,972, *c* 7,392 A, Z = 4, ф. гр. *Pnam*. Положения атомов Cs, Co и части атомов Cl определены по проекции Паттерсона (001) с применением «метода наложения и минимализации». Уточнение координат атомов проводилось методом обобщенных проекций с последующим применением метода трехмерных дифференциальных рядов Фурье. Расчеты дифференциальных рядов производились на электронной вычислительной машине. Вероятные погрешности, вычисленные по ф-ле Крукшанка, имеют значения: $\varepsilon(x)_{Cs}$ 0,003, $\varepsilon(x)_{Co}$ 0,005, $\varepsilon(x)_{Cl}$ 0,009 A, ε (CO — Cl) 0,01A. Структура Cs_2CoCl_4 состоит из ионов Cs^+ и тетраэдрич. ионов $[CoCl_4]^{2-}$, принадлежит к структурному типу K_2SO_4. Тетраэдр $CoCl_4^{2-}$ окружен 11 ионами Cs^+: 4 находятся против вершин тетраэдра (среднее расстояние Cs — Cl 3,49A), 5 — против середины ребер (3,67A) и 2 — против центра граней (3,94 A). Все расстояния Co — Cl равны друг другу и составляют 2,26A. Это значение близко к сумме ковалентных радиусов. Е. Шугам

22073. Кристаллическая структура диккита. Ньюнем, Бриндли (The crystal structure of dickite. Newnham R. E., Brindley G. W.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 9, 759—764 (англ.)

Рентгенограммы вращения и вейссенбергограммы, полученные по осям *a* и *b* кристаллов диккита (Пенсильвания, США), а также рентгенограммы порошка дали следующие результаты: *a* 5,15, *b* 8,95, *c* 14,42 A, β 96°48′. Z = $4[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, ф. гр. *Cc*. Одномерный синтез Фурье на основе 9 рефлексов 00*l* согласуется с полярным размещением двух каолинитовых слоев в элементарной ячейке. Их расположение внутри ячейки устанавливалось путем систематич. анализа возможных способов наложения. Уточнение атомных параметров проведено при использовании двумерных проекций на плоскости *ac* и *bc*. Среднее расстояние Si — O 1,64; Al — O (OH) 1,94; O — OH 2,89 A. Установлено наличие значительных искажений в пределах Si — O- и Al — O(OH)-слоев структуры. Межслоевые связи объясняются наличием спаривания между O и OH у налегающих друг на друга каолиновых слоев в уточненной диккитовой структуре. Межатомные расстояния O — OH указывают на наличие гидроксильных связей между каолинитовыми слоями. В. Ф.-К.

22074. О триоктаэдрическом иллите. Вейсс, Шольц, Гофман (Zur Kenntnis von trioktaedrischem Illit. Weiss Armin, Scholz Armin, Hofmann Ulrich), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 8, 429—430 (нем.)

Описывается слюдоподобный минерал из землистых коричневых образований в графитовых месторождениях (Кропфмюль, Бавария), который встречается совместно с батавитом, вермикулитом, биотитом. По своим свойствам и особенностям строения этот минерал следует отнести к триоктаэдрич. разности иллита с ф-лой:

$$K_{0,66}\{(Mg_{2,93}Al_{0,06})[(OH)_{2.00}Si_{3,30}Al_{0,70}O_{10,00}]\}$$

октаэдрич. слой — тетраэдрич. слой; промежут. слой; силикатный слой

Рентгенограммы вращения и вейссенбергограммы позволили установить монокл. ячейку с *a* 15,9, *b* $9,1_3$, *c* $10,4_4$ A, β 110°, Z = 6, возможные ф. гр. *C*2, *Cm*, *C*2/*m*, последняя наиболее вероятная. Добавочные интерференции в ряду (*h*1*l*) указывают на наличие в направлении оси *c* сверхструктуры с утроенным периодом, что указывает на закономерное распределение ионов K^+ в межслоевом пространстве. Путем колич. проб на замещение обменных катионов на ионы K^+ в таких разбухающих минералах, как батавит и вермикулит, получен неразбухающий синтетич. минерал, который по своему хим. составу, порошковым и монокристальным рентгенограммам идентичен с вышеописанным триоктаэдрич. иллитом. Обсуждается вопрос о номенклатуре данного минерала, который отличается от иллитов только более крупнокристаллич. строением. В. Франк-Каменецкий

22075. Экспериментальное и теоретическое исследование полиморфизма в слюдах. Смит, Йодер (Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs. Smith J. V., Yoder H. S., Jr), Mineralog. Mag., 1956, **31**, № 234, 209—235 (англ.)

Проведено эксперим. и теоретич. исследование с целью установления числа различных полиморфных модификаций слюд и их структурных отличий. Простейшими структурами являются полиморфные формы 1M, $2M_1$, $2M_2$, 3T, 2O и 6H; могут быть выведены и более сложные типы. Ряд ранее описанных полиморфных форм не согласуется с теоретически возможными типами и в связи с этим они были изучены заново. Выяснилось, что полиморфная форма 6M является в действительности формой $2M_2$, 6-слойная триклинная форма оказалась формой $2M_1$, форма 3M — формой 3T, 24-слойную триклинную структуру можно описать в 8-слойной ячейке. Этот последний тип, так же как и 12-слойный моноклинный тип структуры слюды (а кроме того, и другие типы структур с высокой периодичностью), вероятно, состоит из сложных наложений слоев, которые образовались в результате спирального роста. Возможны еще два дополнительных типа кристаллич. структур с неупорядоченным расположением слоев, а также типы с неупорядоченными размещениями ионов. Отдельные дефекты в наложении слоев могут быть связаны с двойникованием. Выявлен новый закон двойникования (поворот на 180° вокруг оси [100]). Изучено 20 образцов слюд из различных в геологич. отношении месторождений с целью выявления влияния условий образования на характер наложения слоев. Отмечается, что характер наложения слоев нельзя связать с влиянием таких факторов, как т-ра и давление. Авторы считают, что основную роль в образовании различных полиморфных модификаций слюд играет состав слюды. Это обстоятельство находит подтверждение в полуколич. структурных соображениях. Рассматривается влияние механизма роста на образование полиморфных форм слюды. Дается методика рентгенографич. определения полиморфных модификаций слюды при помощи порошковых и монокристальных методов. В. Франк-Каменецкий

22076. Характеристика серпентиновых минералов по данным рентгеновской диффракции. Уиттакер, Зусман (The characterization of serpentine minerals by X-ray diffraction. Whittaker E. J. W., Zussman J.), Mineral. Mag., 1956, **31**, № 233, 107—126 (англ.)

Обсуждаются данные о рентгеновской диффракционной картине от минералов группы серпентина в отношении их классификации, идентификации и анализа. Среди нормальных волокнистых хризотилов выделяются три разновидности: ортохризотил (*a* 5,34, *b* 9,2, *c* 14,63 A), клинохризотил (*a* 5,34, *b* 9,2, *c* 14,65 A.

β 93°16′) и парахризотил (хризотил, имеющий по длине волокна межплоскостное расстояние в 9,2 А). Описываются методы для установления соотношения первых двух минералов в смеси; рассматривается вопрос об их распространении в природе. Наблюдающиеся на рентгенограммах порошка различия серпентиновых минералов интерпретируются в связи с приведенной выше классификацией. Показано, что критерий Сельфриджа (Selfridge G. C., Amer. Min., 1936, **21**, 463) для установления различия между хризотилом и антигоритом неприемлем; даны более надежные критерии для их различия. По рентгенограммам порошка, кроме хризотила и антигорита, выявляется третий серпентиновый минерал, для которого предлагается название лизардит (*a* 5,3, *b* 9,2, *c* 7,3 А, β 90°). Исследованы 4 образца бастита, которые в большей степени состоят из хризотила и лизардита, чем из антигорита. Все исследованные серпентиновые минералы состоят или из антигорита, или из одного или нескольких минералов из группы, включающей три разновидности хризотила и лизардит. Смеси из антигорита с разновидностями хризотила или лизардитом не наблюдались.

В. Франк-Каменецкий

22077. Кристаллографические данные для двух новых координационных соединений. Кей, Кац (Crystal data for two new coordination compounds. Kay Mortimer I., Katz Lewis), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 10, 822 (англ.)

Рентгенографически (методы колебания, Вейссенберга и прецессионный) установлен изоморфизм перхлоратов *бис*-(3-амино-3-метил-2-бутаноноксима) двухвалентного никеля (I) и палладия (II). Параметры решетки: I*a*, 13,0, *b* 12,75, *c* 20,9 А β 105°59′; II *a* 13,0, *b* 12,85, *c* 21,2 А, β 105°52′, Z = 8, ф. гр. $P2_1/c$.

В. Глазков

22078. Структура перфторбутирата серебра. Блейксли, Хорд (The structure of silver perfluorobutyrate. Blakeslee A. E., Hoard J. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3029—3033 (англ.)

Кристаллы $AgC_4O_2F_7$ легко образуются при кристаллизации из смеси бензола и петр. эфира. Параметры решетки: I *a*, 13,0, *b* 12,75, *c* 20,9 А β 100,2°, Z = 4, ф. гр. *C*2. Положение атомов Ag найдено по проекциям Паттерсона (100) и (010). Со знаками, рассчитанными по атомам Ag, построены проекции Фурье. Интерпретация их проведена с помощью геометрич. соображений. Уточнение структуры получено путем разностных рядов. Структура состоит из димерных молекул с восьмичленным центральным кольцом I.

$$-C\begin{matrix}\diagup O_{(1)}-Ag-O\diagdown \\ \diagdown O_{(2)}-Ag-O\diagup\end{matrix}C- \quad \mathbf{I}$$

Расстояния в кольце равны: Ag — Ag 2,90, Ag — O 2,25, $O_{(1)}$ — O (2,08 А. Кроме двух связей Ag — O в одном кольце, атом Ag образует связи с 2 атомами O соседних молекул с расстоянием Ag — O 2,6 А.

Е. Шугам

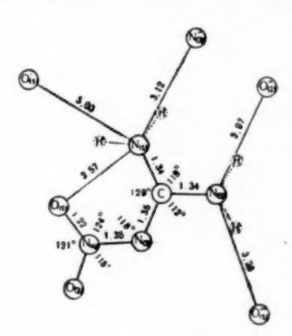
22079. Кристаллическая структура формамидоксима. Холл, Ллуэллин (The crystal structure of formamidoxime. Hall D., Llewellyn F. J.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 2, 108—112 (англ.)

Рентгенографически (методами вращения и Вейссенберга, λ Cu-K_α) исследованы ромбич. кристаллы формамидоксима CH_4N_2O с параметрами: *a* 8,22, *b* 7,36, *c* 4,78А, $\rho_{(изм.)}$ 1,365, $\rho_{(рент.)}$ 1,380, Z = 4, ф. гр. $P2_12_12_1$. Знаки структурных амплитуд определены методом Харкера — Каспера, затем строились проекции и сечения Фурье и Паттерсона. Уточнение структуры проводилось методом трехмерного разностного синтеза Фурье. Координаты атомов: C *x* 0,294, *y* 0,297, *z* 0,242; $N_{(1)}$0,426, 0,401, 0,225; $N_{(2)}$0,256, 0,160, 0,083; O 0,379, 0,134, —0,120; $H_{(1)}$0,518, 0,391, 0,082; $H_{(2)}$ 0,202, 0,317, 0,396. Длины связей C—$N_{(1)}$ (1,330А) и C — $N_{(2)}$ (1,301 А) указывают на промежуточное между ординарной и двойной связями состояние. Доля двоесвязанности для связи C — $N_{(1)}$ оценена в 35—40% и для C — $N_{(2)}$ 50—60%. Связь $N_{(2)}$ — O, вероятно, очень близка к ординарной, так как ее длина 1,414А. Валентный угол $N_{(1)}$ — C — $N_{(2)}$ равен 127°, а угол C — N_2—O 109,5°. Это отвечает *цис*-конфигурации молекулы. Межмолекулярное расстояние $N_{(1)}$ — $N_{(2)}'$, равное 3,12 А, и локализация атома $H_{(1)}$ вдоль этого направления указывают на образование слабой водородной связи. Значительное уменьшение межмолекулярных расстояний $N_{(1)}$ — O′ (2,81 А) и $N_{(2)}$ — O (3,01 А) обусловлен образованием сильной водородной связи, хотя положение водорода вдоль этих связей не выявлено. Авторы предлагают следующую схему образования водородной связи с частичной делокализацией водорода: $N_{(1)}$ — H ... O′ — H ... $N''_{(2)} \rightleftharpoons N_{(1)}$ ... H — O′... ... H — N''_2, что отвечает таутомерному превращению молекулы $H_2N—CH{=}N—OH \rightleftharpoons NH{=}CH—OH$.

В. Пахомов

22080. Кристаллическая структура нитрогуанидина. Брайден, Беркардт, Хьюз, Донохью (The crystal structure of nitroguanidine. Bryden John H., Burkardt Lohr A., Hughes Edward W., Donohue Jerry), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 7, 573—578 (англ.)

Рентгенографическое (методы вращения и Вейссенберга) изучение выполнено с целью определения строения молекулы нитрогуанидина (возможны изомеры $C(NH_2)_2 = NNO_2$ и $NH_2C(=NH)\overline{N}HNO_2$). Параметры решетки: *a* 17,58, *b* 24,82, *c* 3,58 А, $\rho_{(изм.)}$ 1,76, $\rho_{(рент.)}$ 1,771, Z = 16, ф. гр. *Fdd*2. Структура определена с помощью проекций Паттерсона и Фурье на плоскость (001) и уточнена методом наименьших квадратов. Все атомы молекулы, кроме H, лежат в одной плоскости. Исследование с помощью разностного синтеза Фурье указывает, что атомы H соединены с атомами $N_{(1)}$ и $N_{(2)}$ Это соответствует хим. ф-ле $C(NH_2)_2NNO_2$. Анализ межатомных расстояний с привлечением возможных резонансных структур показывает, что найденные длины связей соответствуют следующим долям двоесвязанности (в %): C — $N_{(1)}$35; C—$N_{(2)}$35; C—$N_{(3)}$ 30; $N_{(3)}$— $N_{(4)}$20; $N_{(4)}$—$O_{(1)}$ 40; $N_{(4)}$—$O_{(2)}$ 40. Внутримолекулярное расстояние $N_{(1)}$— $O_{(1)}$ отвечает сильной водородной связи NH...O. Межмолекулярные сильные водородные связи: $N_{(1)}$... $N''_{(3)}$, $N_{(2)}$ ... $O''_{(2)}$. Более слабые водородные связи образуются между $N_{(1)}$ и $O'_{(1)}$, $N_{(2)}$ и $O'''_{(1)}$.



В. Пахомов

22081. Длины связей в хризене. Бернс, Айболл (The bond lengths in chrysene. Burns D. M., Iball I.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 3, 314—315 (англ.)

Проведено повторное рентгеноструктурное исследование хризена $C_{18}H_{10}$ с целью уточнения внутримолекулярных расстояний. С ранее полученными величинами структурных факторов (Iball J., Proc. Roy. Soc., 1934, **A146**, 140) произведены двумерные синтезы Фурье. Достаточная точность в определении атомных координат достигнута с помощью полуаналитич. метода вычисления положения пиков на проекциях Фурье (РЖХим, 1955, 42452), учета атомов Н при расчете структурных факторов и введения поправки на влияние ближайших соседних атомов (см. пред. ссылку). Максимальная, средняя и среднеквадратичная ошибки определения расстояний равны соответственно 0,031, 0,012 и 0,0145 А. Полученные значения межатомных расстояний сопоставлены с результатами вычислений этих расстояний по методам молекулярных орбит и самосогласованного поля (РЖХим. 1956, 38651). Согласие между эксперим. и теоретич. значениями не очень хорошее, причем отмечается, что разброс вычисленных значений больше, чем экспериментальных.

Е. Шугам

22082. Данные рентгенограмм порошка для некоторых молекулярных комплексов тринитротолуола. Беркардт (X-ray powder diffraction data of some molecular complexes of TNT. Burkardt Lohr A.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 8, 1271—1273 (англ.)

Приведены межплоскостные расстояния и интенсивности линий для молекулярных комплексов 2,4,6-тринитротолуола с нафталином, антраценом, 2,4-динитроанизолом, 2,4-динитромезитиленом, фенантреном и 2-йод-3-нитротолуолом в интервале мол. соотношений 1 : 1—1 : 8. Установлено, что способ получения образцов тринитротолуола (сублимация, кристаллизация из расплава или р-ра) влияет на наблюдаемую диффракционную картину.

Т. Леви

22083. Кристаллическая и молекулярная структура 4,5-диамин-2-хлорпиримидина. Уайт, Клус (The crystal and molecular structure of 4,5-diamino-2-chloropyrimidine. White Noel E., Clews C. J. B.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 7, 586—593 (англ.)

Рентгенографически исследовались кристаллы 4,5-диамин-2-хлорпиримидина. Параметры решетки: *a* 3,73, *b* 12,637, *c* 12,437 А, β 98°6′. Структура определена построением проекций Паттерсона и уточнена методом разностных рядов Фурье. Выявлено положение атомов Н, показывающее, что соединение существует в амино-форме, а не в имино-форме, как некоторые аналогичные соединения. Строение пиримидинового кольца данного соединения наиболее близко к структуре молекулы 4-амино-2,6-дихлорпиримидина. Длина связи C — Cl (1,76 А) соответствует ординарной связи. Все связи C — N в кольце значительно меньше величин для ординарной связи. Одна связь C — NH_2 близка к ординарной, другая значительно короче ординарной связи. В структуре наблюдаются водородные связи NH...N с расстояниями N...N 3,11 и 3,16 А.

В. Пахомов

22084. Кристаллическая структура 1,2-бензантрацена. Фридлендер, Сэр (Crystal structure of 1 : 2-benzanthracene. Friedlander P. H., Sayre D.), Nature, 1956, 178, № 4540, 999—1000 (англ.)

Предварительное сообщение о рентгенографич. исследовании кристаллич. структуры 1,2-бензантрацена. Кристаллы получены медленным выпариванием из разб. р-ра в смеси ($^1/_3$ CH_3OH + $^2/_3$ C_2H_5OH). Параметры решетки: *a* 7,95, *b* 6,50, *c* 12,12 А, β 100,5°, Z = 2, ф. гр. $P2_1$. Координаты атомов определены из трехмерных синтезов Фурье (3 стадии уточнения) и уточнены методом наименьших квадратов (9 стадий). $R = 21{,}5\%$. Молекула в пределах ошибок эксперимента плоская.

В. Глазков

22085. Структура соединения пиридин — монохлорид йода состава 1 : 1. Хассель, Рёмминг (Structure of the 1 : 1 compound pyridine — iodo monochloride. Hassel O., Rømming Chr.), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 4, 696—698 (англ.); Исправление (Corrections), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 1, 195

Молекулярное соединение $C_5H_5N \cdot JCl$ образует желтые моноклинные кристаллы. Параметры решетки: *a* 4,25, *b* 12,29, *c* 14,07 А, β 94,4°, Z = 4, ф. гр. $P2_1/c$. Структура определена на основании проекций Фурье (0*kl*) и (*h*0*l*) и разностных проекций. Показано, что атомы N, J и Cl лежат приблизительно на одной прямой. Расстояния между атомами имеют следующие значения: J — Cl 2,51, N — J $2{,}2_6$ А. В ранее исследованных структурах (РЖХим, 1955, 33925; 1956, 77383, 77384) соединений эфиров и аминов с галогенами также найдено линейное расположение атомов Hal—Hal—N(O), причем в соединениях с аминами расстояние Hal — Hal больше, чем в соединениях с эфирами. Наоборот, расстояние N — Hal (или O — Hal) укорочено за счет сильного взаимодействия между этими атомами. Вероятно, в образовании этой связи участвуют частично электроны, занимающие *d*-орбиты.

Е. Шугам

22086. Рентгенокристаллографическое исследование гетероцикла γ-пирона. I. Молекулярная и кристаллическая структура 2,6-диметил, γ-тиопирона. Туссен (Étude radiocristallographique de l'hétérocycle γ-pyrone. I. Structure moléculaire et cristalline de la diméthyl-2-6-γ-thiopyrone. Toussaint J.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, 65, № 3-4, 213—228 (франц.; рез. англ.)

Параметры решетки 2,6-диметил,γ-тиопирона: *a* 7,66, *b* 9,69, *c* 5,39, α 88,5°, β 105,25°, γ 108,75°, Z = 2, ф. гр. $P\bar{1}$. Методы съемки: вращения и Вейссенберга. Структура кристалла определялась с помощью проекций функций Паттерсона и Фурье на плоскости *XY* и *YZ*. Стандартные отклонения для связи C — C 0,025,

С—О 0,022 и C—S 0,020 А. Найденные значения длин связей сравнены с рассчитанными по ф-ле Паулинга $R = R_1 - (R_1 - R_2)3x(2x+1)$ в предположении сопряжения следующих структур: 68% хиноидной формы и 32% двух форм типа Кекуле. Среди межмолекулярных контактов наблюдаются аномальные расстояния (3,53 А) между атомами О и S параллельных слоев молекул (рассчитанное значение 3,70 А).

В. Пахомов

22087. **Гексагональная фаза δ-изомера гексахлорциклогексана. Лоретан** (Note sur la phase hexagonale de l'isomère δ de l'hexachlorocyclohexane. Lorétan Marco), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1956, 36, № 1, 26—28 (франц.)

Проведено кристаллографич. исследование гексагон. фазы δ-изомера гексахлорциклогексана. Простые формы: {0001}, {10$\bar{1}$0}, {20$\bar{2}$1}, {10$\bar{1}\bar{1}$}. Параметры решетки: *a* 14,2, *b* 12,0, *c* : *a* 0,845, ρ 1,8, Z = 8, ф. гр. $P6_3/m$.

Г. Гольдер

22088. **Кристаллическая структура биотина. Трауб** (Crystal structure of biotin. Traub W.), Nature, 1956, 178, № 4534, 649—650 (англ.)

Рентгенографически исследовалась кристаллич. структура биотина (витамин Н). Параметры решетки: *a* 5,19, *b* 10,33, *c* 21,00 А, $\rho_{(изм.)}$ 1,42, Z = 4, ф. гр. $P2_12_12_1$. Исследование проводилось эквинаклонным методом Вейссенберга на излучении Cu-K_α. Модель структуры найдена по проекциям Паттерсона и уточнена по проекциям Фурье. Строение молекулы соответствует хим. данным. Молекула имеет *цис*-конфигурацию. Два пятичленных кольца находятся в *цис*-конфигурации по отношению друг к другу. Шесть атомов уреидного кольца лежат в одной плоскости, четыре атома С другого кольца также находятся в одной плоскости, образующей с плоскостью уреидного кольца угол в 120°. Атом S находится на расстоянии 0,75 А от второй плоскости, и в целом два кольца молекулы имеют форму лодки. Углеводородная цепь, присоединенная к кольцу, имеет обычное строение и находится в *цис*-положении к уреидному кольцу. Молекулы связываются в кристалле друг с другом водородными связями.

В. Пахомов

22089. **Кристаллографические свойства полугидрата 9-аминоакридина. Роз, Кемп** (Crystallographic properties of 9-aminoacridine hemihydrate. Rose Harry A., Camp Annvan), Acta crystallogr., 1956, 9, № 10, 824—825 (англ.)

При медленном испарении из водно-ацетонового р-ра получены ромбич. кристаллы $C_{13}H_{10}N_2 \cdot {}^1/_2H_2O$. Простые формы: {100}, {010}, {110}, {011}. {101}. Параметры решетки: *a* 34,52, *b* 34,56, *c* 14,17 А, $\rho_{(эксп.)}$ 1,277, $\rho_{(рент.)}$ 1,280, Z = 32 $(C_{13}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2O$, ф. гр. *Fddd*. Приведены значения *I* и *d* порошкограммы.

В. Глазков

22090. **Рентгенографическое исследование воздушносухих кристаллов хлорида лизозима. II. Поправка. Кори, Донохью, Трублад, Палмер** (An X-ray investigation of air-dried lysozyme chloride crystals. II. Correction. Corey Robert B., Donohue Jerry, Trueblood Kenneth N., Palmer Kenneth J.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 8, 518 (англ.)

При интерпретации функции Паттерсона для воздушно-сухого хлорида лизозима (I) (часть I, Acta crystallogr., 1952, 5, 701) авторами ошибочно предполагалось $N(x) = 0{,}25\ x^3$ (где $N(x)$ — функция, дающая число атомов на расстоянии $\leqslant x$ от каждого атома) и применялось выражение $N(x)dx$ вместо $dN(x)$. Указывается, что для больших значений *B* (что имеет место для I) $N(x)$ практически трудно вычислить. Точность вычисления масштабного фактора *k* в свою очередь зависит от точности, с которой вычислены *B* и $N(x)$.

В. Глазков

22091. **О больших межплоскостных расстояниях в кристаллах эфиров восков и их значении в микроанализе восков кутикулы растений. Крегер, Схамхарт** (On the long crystal-spacings in wax esters and their value in micro-analysis of plant cuticle waxes. Kreger D. R., Schamhart C.), Biochim. et biophys. acta, 1956, 19, № 1, 22—44 (англ.; рез. нем., франц.)

Проведено рентгенографич. исследование синтетич. сложных эфиров некоторых предельных *н*-жирных к-т и *н*-первичных спиртов с длинными цепями от C_{16} до C_{22}, а также их смесей, с целью установления соотношения между длиной цепи и большими межплоскостными расстояниями в кристаллах этих в-в. В некоторых сложных эфирах восков найдено вертикальное, по отношению к плоскости кристалла с большим межплоскостным расстоянием, расположение цепей; в других эфирах обнаружено наклонное положение цепей. В последнем случае, за небольшим исключением, наклон цепей совпадает с наклоном, обнаруженным в этиловых эфирах. Для получения смеси эфиров, в которой имелись бы вертикальные цепи, смесь должна содержать в значительном избытке эфиры с вертикальными цепями и наоборот. В природных восках цепи сложных эфиров занимают вертикальное положение. Установлено, что большие межплоскостные расстояния в некоторых природных восках (из кутикулы *Musaceae*) соответствуют средней длине цепи сложного эфира, являющегося компонентой этих восков.

В. Мунтерс

22092. **Явления нарушения порядка по электронограммам. (К объяснению непрерывных полос и двойниковых рефлексов). Гётше** (Fehlordnungserscheinungen in Elektronenbeugungsdiagrammen. (Zur Deutung der kontinuierlichen Streifen und der Zwillingsreflexe). Göttsche Hans), Acta crystallogr., 1956, 9, № 2, 179—181 (нем.; рез. англ.)

Применяется теория диффракции на одномерно нарушенной решетке (Jagodzinski H., Acta crystallogr., 1949, 2, 201, 208, 298) для объяснения электронограмм от тонких пластинок гранецентрированных кристаллов. По этой теории одномерные нарушения структуры можно рассматривать как результат двойникования кристалла по определенной плоскости (для гранецентрированного кристалла по плоскости (111)). Применение теории позволяет объяснить наличие непрерывных полос, соединяющих интерференционные рефлексы, и особенно интенсивных между рефлексами от нормального кристалла и двойника.

И. Овсянникова

22093. **Электронографическое исследование дикетопиперазина. Вайнштейн Б. К.**, Ж. физ. химии, 1955, 29, № 2, 327—344

Подробное изложение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1955, 45358).

Т. Малиновский

22094. **Электронномикроскопическое исследование осадков сульфата бария, полученных в присутствии двузамещенного этилендиаминтетраацетата натрия. Суйто, Такияма** (Barium sulphate precipitates using EDTA an electron microscopic study. Suito Eiji, Takiyama Kazuyoshi), Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1956, 34, № 1-2, 88—91 (англ.)

С помощью электронного микроскопа изучались осадки $BaSO_4$, полученные путем дестабилизации комплекса гидроокиси Ва с двузамещ. этилендиаминтетраацетатом натрия при нагревании до 95° с добавлением в р-р H_2SO_4. При уменьшении pH до 8 начинают осаждаться сферич. частицы диам. 0,1—1,0 μ, далее постепенно приобретающие веретенообразную форму. Осадок $BaSO_4$, полученный при разрушении комплекса без нагревания, добавлением ионов цинка, также состоит из сферич. частиц. При замене H_2SO_4 персульфатом аммония с последующим нагреванием

образуются сферич. частицы с шероховатой поверхностью. И. Третьяков

22095. Копирование структуры металлов с помощью титановых пленок. Ризоль А. И., Утевский Л. М., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 5, 567—569

Описан метод получения одноступенчатых реплик с поверхностей металлов напылением технически чистого (99%) Ti на исследуемый образец. Испарителем служит конич. корзинка из W-проволоки диам. 0,5 *мм* с витками, разведенными на 2 *мм*. Ti-пленки обладают высокой хим. стойкостью и механич. прочностью. Недостатком Ti-реплик является возможное «загрязнение» частей электронного микроскопа вследствие испарения Ti при просмотре образца. И. Третьяков

22096. Конденсация железа и платины на гранях вольфрамового монокристалла в электронном проекторе при повышенной температуре. Нёйбек (Kondensation von Eisen und Platin auf Wolframeinkristallflächen im Feldelektronenmikroskop bei erhöhter Temperatur. Neubeck Karl), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 7, 587—589 (нем.)

В электронном проекторе изучено распределение тонких слоев Fe и Pt, нанесенных испарением на нагретое W-острие при давлении $1{,}0^{-9}$—10^{-10} *мм* рт. ст. При т-ре острия 900° K Fe осаждается на гранях (100) и (111), на гранях (011) и (112) оно не обнаруживается. При 1100° K Fe не осаждается на гранях (100), а при 1200° K — также и на гранях (111). Эти наблюдения объяснены различиями в энергиях активации поверхностной миграции атомов Fe на разных гранях. При т-рах W-острия 1100 и 1320° K нанесенные атомы Pt, подобно атомам W, достраивают плоскости граней (110) и (112), придавая закругленному W-острию огранение, характерное для растущих кристаллов. Достраивание решетки W атомами Pt возможно вследствие близости размеров атомов обоих металлов (соответственно 1,37 и 1,38 A). И. Третьяков

22097. Определение кристаллографической ориентации зерен при электронномикроскопических исследованиях. Скаков Ю. А., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 7, 806—809

Предложены 2 метода определения кристаллографич. ориентации зерен в мелкокристаллич. образцах по электронномикроскопич. снимкам фигур травления для случая, когда при травлении обнажаются плоскости куба и ребра фигур травления имеют индексы [100], [010] и [001]. Аналитич. способ основан на измерении углов между проекциями ребер фигур травления на снимках. При графич. способе используется набор стереографич. проекций для различных кристаллографич. направлений и методом наложения находится та из них, которая совпадает с ортогональной проекцией ребер на снимке. И. Третьяков

22098. Колебательный спектр графита и нитрида бора. I. Двумерный спектр. Ньюэлл (Vibration spectrum of graphite and boron nitride. I. The two-dimensional spectrum. Newell Gordon F.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1049—1060 (англ.)

Детальный анализ спектра колебаний графита и BN начат с теоретич. изучения эффектов взаимодействия между частицами одной плоскости слоистой структуры. Вековое ур-ние любой задачи о колебаниях решетки может быть записано в виде суммы вкладов от взаимодействия различных групп частиц. Выведена часть векового ур-ния, учитывающая взаимодействие только ближайших соседей. Для такой системы получены частоты и спектральные плотности всех колебательных ветвей. Вследствие наличия ряда низкочастотных ветвей необходимо учитывать силы взаимодействия следующих ближайших соседей. Проанализированы частоты всех колебаний системы с учетом обоих типов сил. Часть спектра найдена в конечной форме, остальные части — лишь приближенно. Этот анализ дает полное описание сглаженного распределения частот, которое можно использовать для описания термодинамич. поведения системы при всех т-рах, кроме наиболее низких, когда взаимодействие между слоями значительно. Принципиальное ограничение применимости этого описания в настоящее время обусловлено значительным числом еще неизвестных параметров, необходимых для численного описания системы. Резюме автора

22099. Адиабатическое приближение и члены взаимодействия в теории неполярных твердых тел. Хауг (Adiabatische Näherung und Wechselwirkungsglieder in der Theorie nichtpolarer Festkörper. Haug Albert), Z. Phys., 1956, **146**, № 1, 75—86 (нем.)

Состояние системы электронов и колебаний решетки рассмотрено в адиабатич. приближении. Член неадиабатичности после некоторых преобразований сводится к члену взаимодействия между электроном и колебаниями решетки, записанному в обычной для теории электропроводности неполярных кристаллов форме. Обсуждены погрешности, связанные с введением одного потенциала для колебаний решетки при различных электронных состояниях и с использованием приближения Кондона. М. Кривоглаз

22100. Дипольные суммы в простейших кубических решетках. Коэн, Кеффер (Dipolar sums in the primitive cubic lattices. Cohen M. H., Keffer F.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 4, 1128—1134 (англ.)

Определены дипольно-волновые суммы, важные для многих проблем, в которых участвует диполь-дипольное взаимодействие. Численные значения даны для ряда независимых точек в k-пространстве, соответственно разбиению первой зоны Бриллюэна на 512 частей для каждой из трех простейших куб. решеток. В аномальной области вблизи начала координат в k-пространстве показана зависимость этих сумм от размеров и формы кристалла и положения точки в кристалле. Показана связь между этими суммами и величинами дипольного поля в определенных точках внутри единичной ячейки. Энергия дипольной анизотропии в антиферромагнетике MnO обсуждается в качестве иллюстрации применения дипольно-волновых сумм. К. Толпыго

22101. О химическом потенциале частиц, составляющих кристаллическую решетку. Ланге (Über die chemischen Potentiale von Gitterbausteinen. Lange Erich), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 10, 887—889 (нем.)

Отмечаются различные значения хим. потенциала μ атомов, молекул, ионов в зависимости от занимаемого ими положения в кристаллич. решетке. Для атомного кристалла предложены ур-ния, связывающие μ атомов, находящихся в узлах решетки и в междуузлиях с μ свободных атомов. Эти ур-ния справедливы для очень малых конц-ий свободных мест в узлах и в междуузлиях. Величина μ для атомов, находящихся в узлах повторяемой решетки, не зависит от конц-ии угловых мест. Приводятся выражения для работ обратимых процессов перемещения атомов из угловых положений в междуузлия и в узлы решетки, а также из узлов в междуузлия. В случае ионных кристаллов предыдущие результаты пригодны для перемещения пары различных ионов. Н. Хомутов

22102. Общее исследование решений уравнений равновесия кристаллических решеток. Конусов В. Ф., Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та при Томском ун-те, 1955, вып. 34, 201—218

См. РЖФиз, 1956, 19644.

22103. Влияние дырок и электронов на растворимость лития в кремнии с примесью бора. Рейсс, Фуллер (Influence of holes and electrons on the

solubility of lithium in borondoped silicon. Reiss Howard, Fuller C. S.), J. Metals, 1956, 8, № 2, sec. 1, 276—282 (англ.)

Теоретически и экспериментально изучено влияние различных конц-ий B (акцептор) на растворимость Li (донор) в Si при различных т-рах. К системе Li—B—Si применен закон действующих масс и выведено выражение для зависимости растворимости донорной примеси от конц-ии акцепторной примеси в полупроводнике. Теория согласуется с экспериментом. Описан качеств. эксперимент для Ge, который демонстрирует, в согласии с теорией, что добавление доноров уменьшает растворимость других доноров.

Н. Тяпкина

22104. **Рассеяние электронов на группах вакансий в меди. Декстер** (Scattering of electrons from clustered vacancies in copper. Dexter D. L.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 1, 107—110 (англ.)

Дан анализ литературных данных по избыточному сопротивлению ρ и сопротивлению на единицу запасенной энергии q, обусловленных рассеянием электронов на дислокациях, вакансиях и междуузельных атомах. Вычислены ρ и q для случая рассеяния на группах вакансий. Для групп размером > 100 вакансий, существующих при комнатной т-ре в холоднообработанной и облученной Cu, q в 3, 8 и в несколько сот раз больше, чем соответственно для вакансий, междуузлий и дислокаций.

А. Хейнман

22105. **Возникновение дефектов решетки при движении дислокаций и температурная зависимость напряжения течения гранецентрированных кубических кристаллов. Зегер** (The generation of lattice defects by moving dislocations, and its application to the temperature dependence of the flow-stress of F.C.C. crystals. Seeger Alfred), Philos. Mag., 1955, 46, № 382, 1194—1217 (англ.)

Движение дислокаций, имеющих изломы, может привести к возникновению дефектов решетки — вакансий или внедренных атомов. Рассмотрен термически активированный процесс возникновения вакансий при движении изломов в расширенных дислокациях в гранецентр. куб. и гексагон. плотно упакованных металлах с низкой энергией однослойного дефекта γ.

Л. Буткевич

22106. **Простой способ травления для обнаружения дислокаций в кремнии. Спрей** (A simple etching technique for revealing dislocations in silicon. Spray C. A. F. T.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 6, 689 (англ.)

Предложен способ получения ямок травления, выявляющих линейные дислокации на различных гранях кристалла Si. Этим способом получены дислокационные ямки травления на грани (111) и на плоскостях, лежащих под углом до 10° к граням (110) и (100). Грань кристалла шлифуют и травят 1—2 мин. р-ром состава: HF (40%-ная) 30—40%, HNO_3 (конц.) 30—35%, CH_3COOH (лед.) 30—35%, разбавляют р-р 40—60% H_2O, не вынимая кристалл, и через $^1/_2$—$1^1/_2$ мин. извлекают кристалл для микроскопич. исследования. Режим травления может колебаться для разных кристаллов. Найдено, что плотность ямок травления равна 10^4—10^5 *см*$^{-2}$.

А. Хейнман

22107. **Растворение водорода и дейтерия в металлическом титане. Титани, Найто, Конисп** (金屬チタンによる輕重兩水素の吸收. 千谷利三, 內藤義英, 小西敦雄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 2, 295—297 (япон.)

Исследован изотопич. эффект растворения H_2 и D_2 в Ti. Получены изобары и изотермы растворимости. При т-рах 600—800° растворимость D_2 выше, чем H_2.

А. Хейнман

22108. **Форма диффузионной зоны при реакционной диффузии в системе Ti (тв.) — Al (жидк.). Маковяк, Шрейр** (Geometrical effects observed in the Ti (solid) — Al (liquid) diffusion couple due to compound formation. Mackowiac J., Shreir L. L.), Acta Metallurgica, 1956, 4, № 5, 556—557 (англ.)

Реакционная диффузия в системе Ti (тв.) — Al (жидк.) при 800—850° в случае прямоугольных образцов Ti приводит к образованию диффузионной зоны (ДЗ) «крестообразной формы» — наподобие получаемой при высокотемпературном окислении карбидных сплавов (Kieffer R., Kolbl F., Z. anorgan. Chem., 1950, **62**, 245). Рентгенографич. и хим. анализами установлено, что ДЗ в этом случае состоит из Al-основы, содержащей вкрапления $TiAl_3$. Предполагается, что своеобразие состава и формы ДЗ определяется следующими причинами. Ti растворяется в жидком Al со скоростью, которая больше скорости диффузии Al в Ti. Из насыщ. р-ра Ti в Al выпадают кристаллы $TiAl_3$, образуя пористый слой на поверхности Ti. Пористость слоя $TiAl_3$ делает возможным непрерывный доступ жидкого Al к поверхности Ti, в результате чего первоначально образовавшийся слой $TiAl_3$ все больше удаляется от поверхности Ti.

Ю. Козманов

22109. **К вопросу о механизме диффузии. Герцрикен С. Д.**, Физ. металлов и металловедение, 1956, **2**, № 2, 378—379

Исходя из того, что при плавлении металла коэфф. диффузии возрастает скачком и становится близким к коэфф. диффузии по границам зерен в точке плавления, автор делает вывод, что решетка на границе зерен сильно разрыхлена и энергия образования вакансий на границе равна нулю. На этом основании, принимая механизм диффузии через вакансии, показано, что $E(\text{гр.}) \approx (^2/_3)E_0$, где E(гр.) и E_0 — энергии активации диффузии по границам зерен и в объеме. Это соотношение приблизительно подтверждается для Cd, Zn и Pb и не подтверждается для Ag.

А. Хейнман

22110. **По поводу письма С. Д. Герцрикена «К вопросу о механизме диффузии». Архаров В. И.**, Физ. металлов и металловедение, 1956, **2**, № 2, 379

Указано, что в межкристаллитных переходных зонах имеются очень сильные искажения решетки, которые не могут быть сведены только к образованию большого числа вакансий. Эти искажения влияют на энергию активации движения атомов по границам, что не учтено С. Д. Герцрикеном (см. пред. реф.).

А. Хейнман

22111. **Самодиффузия в моно- и поликристаллических образцах цинка при низких температурах. Жомо, Смит** (Self-diffusion in single and polycrystals of zinc at low temperatures. Jaumot F. E., Jr, Smith R. L.), J. Metals, 1956, 8, № 2, Sec. 2, 164—169 (англ.)

Измерен коэфф. самодиффузии D_{Zn} в моно- и поликристаллич. образцах Zn в интервале 100—200°. Величина D_{Zn} для некоторых монокристаллов при т-рах $< 200°$ значительно больше полученной экстраполяцией результатов для более высоких т-р. Это приписано тому, что ниже 200° доминирует диффузия по границам блоков мозаики, причем в этих образцах границы блоков ориентированы вдоль направления диффузии.

Ю. Козманов

22112. **Зависимость коэффициента диффузии в системе медь — никель от концентрации. Фрейзе, Зауэр** (Zur Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System Kupfer — Nickel. Freise V., Sauer F.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 8, № 5-6, 387—389 (нем.)

Дано приближенное решение задачи о диффузии из полубесконечного слоя одного компонента в слой толщины h другого компонента, учитывающее зависи-

мость коэфф. диффузии D от конц-ии c диффундирующего элемента: $D(c) = (4t\sqrt{t}dC / dt)^{-1}_{C=2c} h^2 \int_0^{2c} 1/\sqrt{t}dC$ (t — время диффузионного отжига, C — конц-ия диффундирующего элемента на граничной поверхности). Вычисленные по этой ф-ле значения $D(c)$ для системы Cu — Ni совпадают с эксперим. данными (РЖХим, 1956, 9137), но не совпадают с данными (da Silva L. C. C., Mehl R. F., Trans. AIME, 1951, **191**, 155), полученными путем экстраполяции на низкие конц-ии Cu.
С. Вангенгейм

22113. **Диффузия серебра в стекло. Кинумаки, Ито** (On the diffusion of silver into glass. Kinumaki Susumu, Ito Taro), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1956, **A8**, № 1, 60—69 (англ.)

Методом меченых атомов измерена скорость диффузии Ag^{110} в стекло (SiO_2 70,89, CaO 8,22, Na_2O 14,11, MgO 4,43, $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$ 1,47%) в интервале 510—602° (ниже т-ры размягчения). Металлич. Ag наносилось на поверхность стекла из р-ра $AgNO_3$, меченного $Ag^{110}NO_3$. Установлено, что в указанном интервале т-р $D = 1,91 \cdot 10^{-2} \exp(-27\,000/RT)$ см²*сек*⁻¹.
А. Хейнман

22114. **Самодиффузия в монокристаллах Mg. Шоумон** (Self-diffusion in magnesium single crystals. Shewmon P. G.), J. Metals, 1956, **8**, № 8, Sec. 2, 918—922 (англ.)

Методом определения активности последовательных срезов с использованием радиоактивного Mg^{28} измерен коэфф. самодиффузии в ориентированных по определенным кристаллографич. направлениям монокристаллах Mg (чистота 99,9%). В интервале 635—467° в направлениях, параллельных и перпендикулярных оси $D_{\parallel} = 1,0 \exp(-32\,200 / RT)$ и $D_{\perp} = 1,5 \exp(-32\,500 / RT)$ *см² сек*⁻¹. Спец. измерения анизотропии диффузии показали, что отношение $D_{\perp} / D_{\parallel}$ изменяется от 1,13 при 467° до 1,24 при 575°. Исходя из механизма диффузии с участием вакансий, получено ур-ние, связывающее $D_{\perp} / D_{\parallel}$ со свободными энергиями активации диффузии в базисной плоскости и вне ее. Из этого ур-ния следует, что анизотропия диффузии обусловлена повышенным значением энтропии активации диффузии в направлении, нормальном к оси c. Такое различие энтропий обусловлено в основном пониженной средней колебательной частотой атомов в седловой точке для $D_{\perp}$.
А. Хейнман

22115. **Измерение энергии активации для диффузии азота в α-Fe. Бардуччи, Жанс** (Misura del calore di attivazione per la diffusione dell'azoto nel ferro-α. Barducci Italo, Gence Pierre), Ricerca scient., 1956, **26**, № 7, 2080—2084 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

В связи с противоречиями между имеющимися литературными данными по энергии активации для диффузии азота в α-Fe эта величина определена заново с помощью динамич. метода, основанного на явлении упругой релаксации, обусловленной диффузией. Измеренное значение (18 200 ± 300 *кал/моль*) совпадает с данными Уерта (Wert C. A., J. Appl. Phys., 1950, **21**, 1196) и близко к данным (РЖХим, 1954, 40276), полученным совершенно другим методом. А. Хейнман

22116. **Тепловое расширение кристаллического KHF_2. Финк, Уэструм** (Thermal expansion of crystalline KHF_2. Fink Richard W., Westrum Edgar F., Jr), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 800—801 (англ.)

Дилатометрическим методом измерено тепловое расширение стехиометрич. спектрально чистых безводн. образцов KHF_2. Определены средние мольные коэфф. теплового расширения α- и β-KHF_2 (т-ра перехода α → β 196°) и приращение объема при фазовом переходе: для α-KHF_2 $(\partial V / \partial T)_p{}^0 = 0,0047 \pm 0,0005$ *см³ град⁻¹ моль⁻¹* ($20° < T < 135°$); для β-KHF_2 $(\partial V / \partial T)_p{}^0 = 0,015 \pm 0,004$ *см³ град⁻¹ моль⁻¹* ($196° < T < 239°$ (т. пл.)); $\Delta V^0_{\alpha \to \beta} = 4,2 \pm 0,1$ *см³ моль⁻¹*. Принимая плотность α-KHF_2 при 20° за 2,35 *г см⁻³*, авторы находят плотность α-KHF_2 (2,25 *г см⁻³*) и плотность β-KHF_2 (2,02 ± 0,04 *г см³*) при т-ре перехода. В интервале 135 — 196° наблюдается более быстрое возрастание объема, чем ниже 135°, что приписано реальным изменениям решетки, а не механич. эффектам. β-фаза может быть переохлаждена до 135°. Большой прирост энтропии и объема при фазовом переходе показывает, что ион $(F — H — F)^-$ обладает значительной ориентационной свободой в β-фазе. А. Хейнман

22117. **Теплопроводность Ge и Si при низких температурах. Уайт, Вудс** (Thermal conductivity of germanium and silicon at low temperatures. White G. K., Woods S. B.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 3, 569—571 (англ.)

Измерена теплопроводность λ весьма чистых образцов Ge n- и p-типов и монокристалла Si n-типа при т-рах 2—150° K. Результаты подтверждают, что в Si и отожженном Ge λ ограничивается только рассеянием на границах при т-рах $\leqslant \theta / 100$, где θ — дебаевская характеристич. т-ра. При т-рах $> \theta / 10$ $\lambda \propto T^{-n}$, где $n = \sim 1,3$ для Ge и ~ 1 для Si. В интервале т-р $\theta / 20 — \theta / 10$, т. е. выше максимума проводимости λ слабо изменяется с T в отличие от чистых кристаллов диэлектриков и Bi. А. Хейнман

22118. **Тепловое расширение алмаза. Тьюлис, Дейви** (Thermal expansion of diamond. Thewlis J., Davey A. R.), Philos. Mag., 1956, **1**, № 5, 409—414 (англ.)

Рентгенографическим методом измерен коэфф. линейного теплового расширения α технич. и драгоценных алмазов в интервале от —150 до +950°. В области от 0° до —30° технич. алмазы обнаруживают аномальное расширение и коэфф. α имеет отрицательное значение. Аномалия приписана межкристаллитным примесям. Для драгоценного алмаза аномалии отсутствуют и ур-ние Грюнайзена выполняется во всем интервале т-р. Параметры решетки при 20°: технич. алмаз a_0 3,5669₂ A, драгоценный алмаз a_0 3,56684 A.
А. Хейнман

22119. **Рентгенографическое определение характеристической температуры хрома, никеля и молибдена. Ильина В. А., Крицкая В. К.**, Пробл. металловед. и физ. металлов, сб. 4, 1955, 399—401

На рентгенограммах, полученных съемкой при +20 и —185°, измерены относительные интенсивности рентгеновских отражений от кристаллографич. плоскостей (211) и (510) для Cr и Mo и (111) и (333) для Ni. По изменению теплового фактора интенсивности определяли характеристич. т-ру θ и среднеквадратич. амплитуду тепловых колебаний $\sqrt{\overline{u^2}}$. Для Ni, Cr и Mo θ соответственно равны 350, 580 и 400°, а $\sqrt{\overline{u^2}}$ при 23° 0,137; 0,089 и 0,094 A. Сделан вывод, что силы междуатомной связи в кристаллах Ni значительно слабее, чем в кристаллах Cr и Mo. Литературные данные по т-рам плавления, коэфф. диффузии и др. соответствуют значениям θ для Ni и Mo. Для Cr получено слишком высокое значение θ. А. Хейнман

22120. **О зависимости механических свойств твердых тел от атомного взаимодействия в решетке. Ровинский Б. М.**, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 9, 55—64

В результате анализа литературных данных показано, что механич. свойства чистых металлов, интерметаллич. соединений, солей, закаленных и отпущенных сталей, твердых р-ров металлов и холоднодеформированных металлов являются функциями коэфф.

жесткости $k_c = c4\pi^2 k^2 m\theta^2/h^2$, где c — постоянная, зависящая от типа связи частиц решетки, θ — характеристич. т-ра по Дебаю, h и k — постоянные Планка и Больцмана. А. Хейнман

22121. Физические постоянные щелочногалоидных кристаллов типа NaCl. Шпангенберг (Physikalische Konstanten der Alkalihalogenide vom NaCl-Typ. Spangenberg K.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 17, 394 (нем.)

Определены упругие постоянные c_{11}, c_{12} и c_{44}, сжимаемость и плотность d. Получены следующие значения d (*г/см*^{3}) (ошибка $< 0{,}2\%$): LiF 2,6402, LiCl 2,0753, LiBr 3,4703, NaF 2,8045, NaCl 2,1641, NaBr 3,1997, NaJ 3,6714, KF 2,5257, KCl 1,9882, KBr 2,7505, KJ 3,1279, RbCl 2,7985, RbBr 3,3510, RbJ 3,5535. А. Хейнман

22122. Упругие постоянные монокристаллов серебра и его сплавов. Бейкон, Смит (Single crystal elastic constants of silver and silver alloys. Bacon R., Smith Charles S.), Acta metallurgica, 1956, 4, № 4, 337—341 (англ.; рез. нем., франц.)

Ультразвуковым методом измерены упругие постоянные монокристаллов Ag и разб. р-ров Mg, Zn, Pd, Cd, In и Sn в Ag. Все примеси, кроме Pd, вызывают сильное относительное уменьшение модуля сдвига $(c_{11} - c_{12})/2$ и сравнительно слабое уменьшение c_{44}. Эти данные, по мнению авторов, указывают на уменьшение короткодействующих сил решетки вследствие локальных ослаблений сил отталкивания между ближайшими соседями и на возрастание дальнодействующих электростатич. сил вследствие увеличения среднего заряда ионного остова. Примесь Pd вызывает увеличение обоих модулей сдвига, что не противоречит предложенному объяснению. А. Хейнман

22123. Спектр комбинационного рассеяния окиси магния. Кхамбата (Raman spectrum of magnesium oxide. Khambátá S. J.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 5, 426—427 (англ.)

MgO осаждалась из конц. аммиачного р-ра в виде тонкого кристаллич. слоя на стеклянной пластинке. Возбуждение Hg-линиями 4047 и 4358 A. Сфотографированы две линии, соответствующие комбинационным частотам 617 и 355 *см*$^{-1}$. При возбуждении линией 4358 A слой толщиной 0,016 *мм* легко дает линию 617 *см*$^{-1}$. Для линии 355 *см*$^{-1}$ нужен слой толщиной 0,02 *мм* и бóльшие экспозиции, чем в предыдущем случае. Эта линия слабее и более диффузна. При увеличении толщины слоя линии комб. расс. уширялись и делались более диффузными. А. Штейнберг

22124. Люминесценция центров окраски в кристаллах CsJ-Tl. Моргенштерн З. Л., Щукин И. П., Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 2, 190—197

В спектре поглощения кристаллов CsJ-Tl ($3{,}35 \cdot 10^{-5}$—$1{,}02 \cdot 10^{-3}$ *г/г*) наряду с активаторными полосами короче 240 *мμ* обнаружен дополнительный край поглощения, простирающийся до видимой области. Это поглощение растет с конц-ией Tl. Возбуждение в активаторных полосах вызывает флуоресценцию с $\tau = 10^{-6}$ сек. и очень слабое послесвечение. Возбуждение в длинноволновом крае поглощения дает незначительную флуоресценцию, но интенсивную фосфоресценцию с λ (макс.) 580 *мμ*. Одновременно CsJ-Tl окрашивается: появляются новые полосы поглощения при 385, 460, 520 и 840 *мμ*. Их интенсивность растет с конц-ией Tl. При возбуждении в полосах 385 и 460 *мμ* наблюдается красная флуоресценция центров окраски с λ(макс.) 600 *мμ*. При нагревании кристаллы обесцвечиваются. Наблюдаются два пика термолюминесценции при 63 и 125°. Пик при 63° соответствует обесцвечиванию полосы при 840 *мμ*, а второй — обесцвечиванию полос при 385 и 460 *мμ*. Энергии термич. ионизации центров захвата равны 0,75 и 0,95 *эв*. Поляризация люминесценции соответствует ориентации центров свечения по осям 4-го порядка. Авторы предлагают, что глубокие уровни захвата (полосы при 385 и 460 *мμ*) принадлежат парным соседним ионам Tl+, расположенным в соседних катионных узлах. А. Хейнман

22125. Электролюминесценция и термолюминесценция монокристаллов ZnS. Ньюмарк (Electroluminescence and thermoluminescence of ZnS single crystals. Neumark Gertrude F.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 1, 41—46 (англ.)

В интервале т-р от —196 до +20° исследована электролюминесценция (ЭЛ), термолюминесценция (ТЛ) и ТЛ в электрич. поле монокристаллов ZnS. Часть кристаллов с голубым свечением обнаруживала ЭЛ, другая часть (с зеленым свечением) не обнаруживала ЭЛ. В случае электролюминесцирующих кристаллов наложение постоянного поля во время ТЛ увеличивает яркость свечения *I*, причем последняя превосходит сумму *I* при ТЛ и ЭЛ в отдельности. Аналогичный эффект наблюдается при послесвечении и ИК-высвечивании. Электрич. поле может заполнять уровни локализации, но не опустошать их. Измерен ток, протекающий через кристалл в процессе термовысвечивания и ЭЛ. Между кривыми температурной зависимости тока и термовысвечивания соответствия нет, однако между кривыми тока и сверхаддитивного прироста *I* ТЛ в поле наблюдается отличное соответствие. Это показывает, что часть электронов, освобожденных из уровней локализации, участвует в прохождении тока и способна вызвать ударное возбуждение или ионизацию, обусловливая прирост *I*. Так как ток и прирост *I* в высокотемпературном пике термовысвечивания значительно больше, чем в низкотемпературном, то сделан вывод, что электроны, освобожденные из глубоких уровней захвата, более эффективны в этих процессах, чем электроны из мелких уровней. А. Хейнман

22126. Об особенностях люминесценции кристаллофосфоров с малой растворимостью активатора в основании. Иванова Н. И., Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 4, 578—583

Исследована зависимость интенсивности *I* и спектрального состава люминесценции фосфоров от конц-ии активатора (А) и его растворимости в основании. Оптимальная конц-ия А в KCl-AgCl и в NaCl-AgCl, соответствующая максим. *I*, для коротковолновых полос излучения (при 275 и 245 *мμ*) одинакова, хотя AgCl образует с NaCl широкую область твердых р-ров, а в Cl нерастворим. Для длинноволновых полос *I* NaCl-AgCl растет до 4 мол.% А, а *I* KCl-AgCl — до 0,2 мол.%. Аналогичная картина наблюдается для KCl-TlCl и NaCl-TlCl: оптимальная конц-ия TlCl, соответствующая максимуму *I* коротковолновых полос, в обоих случаях равна 0,1 мол.%, а для крайних длинноволновых полос *I* растет до 10 мол.% в KCl-TlCl (желтая полоса) и до ~2 мол.% в NaCl-TlCl (голубая полоса). Сделан вывод, что у фосфоров с малой растворимостью А оптимальная конц-ия А (для длинноволновых полос излучения) определяется пределами растворимости и не связана с концентрационным тушением. Нерастворившийся А поглощает часть излучения фосфора и поэтому полосы излучения становятся несимметричными со стороны коротковолновых границ и максимум сдвигается в сторону длинных волн. Появление структуры в спектре излучения KJ-Tl и CsCl-Tl при избытке А приписано поглощению избытком TlJ или TlCl, но не расщеплению полос. А. Хейнман

22127. Влияние газов на процессы возникновения некоторых кристаллофосфоров. Клемент Ф. Д., Малышева А. Ф., Нилова И. С., Соловьева

А. А., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, 1956, № 4, 36—41

Последовательной возгонкой основания ($CaCl_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$ и CdJ_2) и активатора (галогениды Tl, Cu, Pb и Mn) получены двухслойные системы, которые превращались в фосфор после предварительного прогрева. O_2 и F_2 способствуют образованию фосфо́ров уже при обычных т-рах или уменьшают т-ру прогрева. (N_2, CO_2, H_2 и Cl_2 не оказывают действия, подобного O_2 и F_2). Из анализа спектра излучения установлено, что O_2 и F_2 способствуют концентрационному перераспределению интенсивности полос, обязанному диффузии активатора от поверхности в объем. В атмосфере F_2 в системах $CdBr_2$—$MnCl_2$, $CaCl_2$—TlCl и $CaCl_2$—CuCl наблюдается перекристаллизация взогнанного слоя, появление игольчатых кристаллов и дендритной структуры. Авторы полагают, что O_2 и F_2 обладают некоторым сродством к отдельным компонентам в-ва, из которого образуется фосфор, и способны образовать с ними промежуточные соединения. Это «каталитич.» действие захватывает массу в-ва и способствует диффузии активатора в решетку основания. Л. Шамовский

22128. Релаксационные процессы в фосфорах со сложным спектром уровней захвата. Лущик Ч. Б., Заитов Ф. Н., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, 1956, № 4, 53—80

Для исследования распределения электронов (Э) и дырок по уровням захвата исследованы термич. обесцвечивание и термооптич. высвечивание в режимах импульсного нагрева. Возбужденный фосфор нагревается с постоянной скоростью до т-ры T_1 и быстро охлаждается до T_0. При T_0 измеряют спектр поглощения возбужденного фосфора или спектр стимуляции оптич. вспышки. Далее т-ра быстро повышается до T_1, фосфор нагревается с постоянной скоростью до T_2 и быстро охлаждается до T_0 и т. д. Исследование поглощения возбужденных KCl-$CaCl_2$-AgCl и NaCl-AgCl показало, что распределение Э и дырок резко изменяется во время процесса релаксации. При оптич. и термич. освобождении Э вероятность повторных локализаций меньше вероятности рекомбинации. Термич. обесцвечивание *F*- и V_2-центров в NaCl, содержащем только эти электронные и дырочные уровни захвата, протекает по одной и той же р-ции 1-го порядка. Сделан вывод, что сложность релаксационных процессов в реальных фосфорах вызвана изменением распределения электронов и дырок по уровням захвата при релаксации. Определена верхняя граница энергии тепловой ионизации 2*p*-состояний *F*-центров в рентгенизованном NaCl ($< 0{,}3$ *эв*). А. Хейнман

22129. Влияние всестороннего сжатия на спектры излучения некоторых кристаллофосфоров. Кирс Я. Я., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, 1956, № 4, 108—123

Гидростатическое давл. в 2000 *ат* смещает спектр излучения щелочногалоидных фосфоров, активированных Sn, в коротковолновую часть спектра на 2 ± 1 *мμ* для NaBr-Sn, 4 ± 2 *мμ* для KCl-Sn, 5 ± 2 *мμ* для KBr-Sn, 6 ± 1 *мμ* для KJ-Sn и 7 ± 1 *мμ* для RbJ-Sn. Полуширина полос не изменяется. Сдвиг спектров обратим. В фосфо́ре (Zn, Cd)S-Ag коротковолновое смещение равно ~ 2 *мμ*. Действие всестороннего сжатия на энергетич. уровни активатора анализируются с помощью метода потенциальных кривых в конфигурационных координатах, с использованием термодинамич. приближения Джонсона и Вильмса. Л. Шамовский

22130. О парамагнетизме борных фосфо́ров в фосфоресцентном состоянии. Лебедев Н. А., Шмеркович И. Д., Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, **20**, № 5, 529—532

Парамагнетизм молекул борных фосфо́ров, в метастабильном состоянии измерен релаксационным методом и усовершенствованным магнитостатич. методом с учетом появления дополнительных сил при отклонении маятника вследствие диамагнетизма борной к-ты. Исследован парамагнетизм фосфо́ров флуоресцеина и уранина в борной к-те и получены отрицательные результаты как в релаксационных опытах, так и в опытах с физ. маятником; это показывает, что величина парамагнитной восприимчивости флуоресцеина, находящегося в фосфоресцентном состоянии в борной к-те, приводимая в литературе (Lewis G. N. и др., J. Chem. Phys., 1949, **17**, 804), завышена. Б. Гугель

22131. Кристаллизация CdS из паров. Стэнли (Vapor phase crystallization of cadmium sulfide crystals. Stanley J. M.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1279—1280 (англ.)

Монокристаллы CdS, пригодные для сцинтилляционных счетчиков, выращены путем нагревания CdS в трубках из плавленого кварца при т-рах 900—1040° в течение 16—48 час. в токе чистых N_2 или Ar. Вблизи наиболее сильно нагретого конца трубки всегда вырастают более крупные, прочные и качеств. кристаллы. Миним. т-ра для получения хороших кристаллов равна 900°. По рентгенографич. данным кристаллы принадлежат к α-CdS (гексаг.). Они имеют форму призм и пластинок. Ось *c* призматич. кристаллов параллельна их длине. Размеры наиболее крупных призматич. кристаллов $28 \times 3 \times 3$ *мм*, а пластинок $22 \times 25 \times 1$ *мм*. Активированные кристаллы ($2 \cdot 10^{-3}$% Ag) флуоресцируют при УФ-возбуждении. Приведена кривая оптич. поглощения в области 300—1000 *мμ*. Граница поглощения лежит при ~ 525 *мμ*. CdS обладает пьезоэлектрич. свойствами. Метод пригоден для выращивания кристаллов CdSe размерами $23 \times 14 \times 0{,}8$ *мм*. А. Хейнман

22132. Два арсенатных люминофора и их излучение. Фонда (Two arsenate phosphors and the significance of their emission. Fonda Gorton R.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 7, 400—403 (англ.)

$Zn_3(AsO_4)_2$, активированный 0,5 вес.% Mn, получают спеканием смеси As_2O_5 с ZnO состава ортоарсената (800°, 3 часа, N_2). Максимум излучения: $\sim 20°$ 6550 A,—193° 6720 A. Квантовый вывод при возбуждении λ 2537 A равен 10% выхода вольфрамата Mg. $Zn_3(AsO_4)_2$, активированный 2% PbO (800°, 1 час), имеет максимум излучения (при $\sim 20°$) при 4500 A, а при —193° при 4700 A. Фтороарсенат Ca $3Ca_3(AsO_4)_2 \cdot CaF_2$, получают спеканием 9 молей CaO, 3 молей As_2O_5 и 1 моля CaF_2 при 1150°. Активаторы — Sb, Mn или оба вместе. Максимум излучения фосфора с Sb 5000 A. Квантовый выход при возбуждении λ 2537 A равен 19% выхода вольфрамата Mg. Люминофор с одним Mn имеет слабое свечение, интенсивность которого сильно повышается при введении сенсибилизатора Sb. Максимум полосы Mn лежит при 6200 A, а полоса Sb сильно подавляется. Квантовый выход при возбуждении λ 2537 A равен 30% выхода вольфрамата Mg. Дебаеграмма указывает, что фтороарсенаты имеют структуру апатита с несколько увеличенной элементарной ячейкой. Сдвиг спектральных максимумов излучения арсенатных люминофоров в длинноволновую область по сравнению с соответствующими фосфатными люминофорами объяснен понижением возбужденных уровней активатора в результате увеличения силы поля ионов O^{2-} в присутствии иона As^{5+}. Б. Гугель

22133. Особенности кинетики фотодиэлектрических потерь порошкообразных ZnS·CdS-Cu кристаллофосфоров. Кынев, Докл. Болгар. АН, 1956, 9, № 2, 5—8 (рез. нем.)

Зависимость фотодиэлектрич. потерь (ФДП) от интенсивности возбуждения *I* для фосфоров ZnS·CdS-Cu имеет четкий максимум. При больших *I*

эти фосфо́ры после возбуждения дают кратковременное резкое увеличение ФДП (пик). Это увеличение наступает при более низких I для света с длиной волны около края основного поглощения. Инерционность затухания ФДП сильно возрастает при понижении т-ры. В образцах с меньшим содержанием CdS появление пика ФДП при затемнении наступает при меньших I и более высоких т-рах. Температурная зависимость ФДП аналогична зависимости от I, а кривые зависимости ФДП от т-ры аналогичны кривым термовысвечивания. А. Хейнман

22134. Свечение ZnS, активированного серебром, при возбуждении ионами лития различной энергии. Ив, Даккуэрт (The luminescent response of silver activated zinc sulphide to lithium ions of different energies. Eve Clifford F., Duckworth Henry E.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 8, 896—897 (англ.)

Фосфор Zns-Ag, нанесенный на стекло, возбуждали ионами Li^+ с энергиями E 15—40 *кэв* при ионном токе 10^{-13} *а*. Световой выход I фосфора измеряли фотоумножителем. В исследованных пределах $I \propto E^{2,5}$. А. Хейнман

22135. Влияние высвечивающего действия возбуждающего света на выход фотолюминесценции кристаллофосфоров. Аникина Л. И. (Диссертация), Тр. физ. ин-та, АН СССР, 1956, **7**, 3—46

Обнаружено уменьшение выхода ρ люминесценции фосфо́ров SrS·CaS-(Ce, Sm) и SrS-(Eu, Sm) с ростом запасенной световой суммы. Это явление объясняется высвечивающим действием возбуждающего света, создающего дополнительные потери поглощаемой энергии на высвобождение электронов с уровней захвата или переброс электронов из основной зоны на основной уровень ионизованных центров. Эти потери проявляются либо непосредственно в виде дополнительного поглощения, обусловленного локализованными электронами или ионизованными центрами свечения, либо косвенно в том случае, когда локализованные электроны или дырки перехватывают энергию, поглощаемую в основном в-ве фосфора. Величина потерь пропорциональна конц-ии n_0 электронов на уровнях захвата или ионизованных центров свечения. В результате ρ при стационарном возбуждении может снизиться в 1,5—2 раза. Поэтому для получения высокого ρ во время возбуждения следует избегать фосфо́ров, аккумулирующих большие световые суммы. Для чистой флуоресценции фосфо́ров подтвержден закон Вавилова, установленный им для р-ров красителей,— постоянство ρ в стоксовой области спектра и быстрый спад в антистоксовой. А. Хейнман

22136. Абсолютный выход фотолюминесценции кристаллов антрацена и нафталина. Борисов М. Д., Вишневский В. Н., Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, **20**, № 4, 502—504

Абсолютные выходы фотолюминесценции измерены методом интегрирующей сферы и фотопластинки. Спектр люминесценции толстого (1 *мм*) кристалла антрацена (I) сильно зависит от т-ры. При 20° наблюдается широкая полоса при 4450 А. Ее интенсивность при —180° резко уменьшается, а интенсивность в полосе при 4225 А сильно возрастает. Площадь же под этими кривыми не изменяется. Спектры излучения толстого и тонкого (3 μ) кристалла различны, но выход одинаков. У тонкого кристалла полоса при 4450 А уже при 20° слабей полосы при 4225 А. Сделан вывод, что в I роль безызлучательных процессов мала. Поглощенная кристаллом энергия люминесценции в состоянии вновь высветиться в области больших длин волн, где поглощение практически отсутствует. Абс. технич. (W_1) и квантовые (W_2) выходы люминесценции в I не зависят от т-ры ($W_1 = 0{,}68—0{,}70$ и $W_2 = 0{,}80—0{,}83$). В кристаллах нафталина отсутствуют явления трансформации света реабсорбции в энергию излучения с более низкими частотами. Поэтому при комнатной т-ре W_1 и W_2 невелики (0,37 и 0,42). При —180° $W_1 = 0{,}80$ и $W_2 = 0{,}90$. А. Хейнман

22137. Сенсибилизация свечения марганца в цинк-сульфидных фосфорах. Сионоя, Амано (Sensitization of the luminescence of manganese incorporated in zinc sulfide phosphors. Shionoya Shigeo, Amano Kaiichi), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 380—381 (англ.)

Исследована люминесценция фосфоров ZnS-Mn (10^{-3}—10^{-4} *г/г*) с соактиваторами Pb(10^{-3} *г/г*), Ag ($\sim 10^{-5}$ *г/г*) и Bi ($\sim 10^{-5}$ *г/г*). Полосы излучения Mn, Pb, Ag и Bi лежат соответственно при 5800, 5000, 4500 и 4900 А (возбуждение 3650 А). С ростом конц-ии Mn пик при 5800 А растет, а свечение тяжелых металлов подавляется. При введении Pb в ZnS-Mn в спектре возбуждения полосы Mn появляется дополнительный пик при $\sim$4000 А, по положению совпадающей с пиком возбуждения полосы Pb и обусловленный поглощением атомами Pb. Сделан вывод, что Pb является сенсибилизатором свечения Mn так же, как Cu в фосфорах ZnS-(Mn, Cu) (РЖХим, 1956, 24932). Ag и Bi не влияют на спектр возбуждения Mn, т. е. они не сенсибилизаторы. Поскольку в фосфорах ZnS-Ag и ZnS-Cu при поглощении в активаторе наблюдается фотопроводимость, хотя Ag не сенсибилизатор, сделан вывод о малой вероятности фотоэлектронного механизма сенсибилизации и преобладании резонансной передачи энергии. Отличие Ag и Bi от Cu и Pb приписано различиям в электронных состояниях. А. Хейнман

22138. Формальный анализ теории двухступенчатого возбуждения фосфоресценции и фотопроводимости. I. Стационарные зависимости. Толстой Н. А., Шатилов А. В., Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 2, 216—229

Дан формальный анализ стационарных зависимостей фосфоресценции и фотопроводимости, основанный на обобщении 2-ступенчатой схемы возбуждения, предложенной ранее (РЖХим, 1956, 64335). Показано, что ряд свойств, типичных для модели с бимолекулярной рекомбинацией при обычном одноступенчатом возбуждении (напр., квадратичная зависимость яркости свечения от интенсивности возбуждения I при сильном тушении, корневая зависимость фотопроводимости от I и др.), может быть описан с помощью модели с псевдомономолекулярной рекомбинацией и 2-ступенчатым возбуждением. А. Хейнман

22139. Фотопроводимость метаантимоната кальция. Жанен, Коттон (Photoconductibilité du métaantimoniate de calcium. Janin Joseph, Cotton Louis), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 6, 580—582

Фотопроводимость σ чистого $CaSb_2O_6$, полученного осаждением в виде слоя толщиной $\sim$ 0,3 *мм*, а также люминесцирующего $CaSb_2O_6$, активированного 8% Bi, 2% Mn или 0,05% Pb, исследована в спектральной области 200—5500 *м*μ. σ быстро падает в сторону длинных волн, приближаясь к нулю около 500 *м*μ. Примеси Bi и Mn мало влияют на σ, а Pb сильно увеличивает ее. На основании этих и полученных ранее данных (РЖХим, 1956, 12235; Bernard, Thèse, Lyon, 1956) сделаны следующие выводы. 1. Люминесценция $CaSb_2O_6$-Pb сопровождается переходом электронов из центров свечения в полосу проводимости. Этого не происходит в случае Mn и Bi и электронные переходы локализованы в центре свечения. 2. В запрещенной зоне имеются неактивные для свечения уровни, по-видимому, связанные с дефектами основной решетки. Эти уровни ответственны за чувствительность к длинноволновым излучениям. А. Хейнман

22140. О происхождении уровней локализации в ZnS-(Cu, Co)-фосфóрах. Левшин В. Л., Туницкая В. Ф., Черепнев А. А., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 2, 255—263

Исследовано термовысвечивание фосфóров ZnS, Zns-Cu, Zns-Co и ZnS-(Cu, Co). У ZnS голубое свечение ($\sim$ 460 *mμ*) возникает только в присутствии плавня ($CaCl_2$). Пик при —130° обусловлен сверхстехиометрич. Zn (ему благоприятствует хлор), пик при —60° приписан кислороду. Зеленое свечение приписано следам Cu. У ZnS-Cu, помимо цинкового и кислородного пиков, появляются едва заметные пики при —5 и 0° и значительный при +20°; они приписаны Cu и являются причиной более продолжительного послесвечения ZnS-Cu при комнатной т-ре. ZnS-Co в момент возбуждения имеет голубое свечение, слабое при +20° и интенсивное при —186°. Введение Co резко уменьшает световые суммы с мелких локальных уровней и создает более глубокие уровни в области +50°. В ZnS-(Cu, Co) с увеличением конц-ии Co быстро подавляются пики при —130 и —60° и более медленно — пики меди (—5; 0° и +20°) и появляются новые пики при 50 и 80°. А. Хейнман

22141. Связь между почернением кристаллов цинковой обманки и их полосами поглощения. Бонтинк, Декейзер (The blackening of zincblende crystals in relation to their absorption bands. Bontinck W., Dekeyser W.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 14, 323—324 (англ.)

Исследовано почернение природных прозрачных монокристаллов ZnS при нагревании до 400—700° в восстановительной атмосфере (H_2, Zn, S) или в вакууме. Все кристаллы давали полосы поглощения при 3600 и 4000 A, а некоторые также при 6800 и 7250 A. Нагревание в парах Zn или S дает одинаковые результаты: полосы при 3600 и 4000 A усиливаются, причем пик 4000 A смещается к 3600 A, затем появляются колл. полосы в области 4500—7000 A. Полосы при 3600 и 4000 A приписаны междуузельному иону Zn^{2+}, захватившему, соответственно, один или два электрона ($e/Zn^{2+}/\Delta$ и $e_2/Zn^{2+}/\Delta$) по номенклатуре Риса (Rees A. L. G., Chemistry of the defect solid state. London, 1954). Почернение ZnS приписано коагуляции этих образующихся сначала двух центров окраски с выделением частиц металлич. Zn. Необходимое для этого удаление ионов S^{2-} ($S^{2-}/\square^{2-}$, по Рису) осуществляется благодаря образованию нейтр. подвижных центров ($S^{2-}/\square^{2-} \times \square^{2-}$) (т. е. ион S^{2-} в узле связан с анионной вакансией). Электроны, необходимые для нейтр-ции ионов Zn^{2+}, поставляются восстановителем (Zn, S, H_2). Нагревание в высоком вакууме дает такие же результаты по схеме: $ZnS \rightarrow Zn + S\uparrow$; $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$; электроны диффундируют в решетку и т. д. А. Хейнман

22142. Люминесценция примесных кристаллов нафталин — антрацен. Вишневский В. Н. (Люмінесценція домішкових кристалів нафталін — антрацен. Вишневський В. Н.), Укр. фіз. ж., 1956, 1, № 3, 294—307 (укр.; рез. русс.)

При 90 и 300° К измерено распределение энергии в спектре люминесценции и определены абс. квантовые выходы *q* люминесценции смешанных кристаллов нафталин (I) — антрацен (II), содержащих $8 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-1}$ мол. % II. С увеличением конц-ии II *q* свечения II возрастает, а *q* свечения I уменьшается в той же области конц-ий. При очень низких и высоких конц-иях II *q* не зависит от конц-ии. При 90° *q* смешанного кристалла, содержащего $3 \cdot 10^{-1}$—$5 \cdot 10^{-1}$ мол. %. II, равен 0,85, т. е. близок к *q* кристалла II при 300° (0,90). Сделан вывод, что в сцинтилляционных счетчиках кристалл II можно заменить охлажденным смешанным кристаллом I — II. Эксперим. кривые зависимости *q* от конц-ии II совпадают с теоретическими, что подтверждает представления (там же) о локализованных возбуждениях. А. Хейнман

22143. Влияние неактивирующих ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} на термическое высвечивание рентгенизованных фосфоров NaCl-Ag. Кац М. Л., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 2, 198—203

Исследовано термовысвечивание (ТВ) рентгенизованных при 5—6° кристаллов NaCl, NaCl с примесями Ca^{2+} и Sr^{2+} и NaCl-Ag с теми же примесями. Для NaCl кривая ТВ имеет два пика при 62 и 165°, обусловленные *M*- и *F*-центрами. В присутствии Ca^{2+} и Sr^{2+} имеется дополнительный пик при 127—128°. В NaCl-$CaCl_2$ он интенсивнее пика *F*-центров. В NaCl-Ag появляется новый интенсивный пик при 32°, обусловленный Ag, и ослабляются пики *M*- и *F*- центров. Добавки Ca^{2+} и Sr^{2+} не изменяют существенно спектры свечения и возбуждения фосфора NaCl-Ag, но создают дополнительные пики при 112—114°, обусловленные Z_1-центрами. С ростом конц-ии Sr^{2+} интенсивность Ag-пика сначала нарастает, а затем резко падает. Сделан вывод, что примеси Ca^{2+} и Sr^{2+} повышают аккумулирующую способность NaCl-Ag, так как увеличивают вероятность захвата дырок катионными вакансиями (конц-ия которых увеличивается с введением этих добавок), и, следовательно, уменьшают вероятность их рекомбинации с локализованными электронами. А. Хейнман

22144. Влияние концентрации примеси на линейчатые спектры связанных дырок в кремнии. Ньюман (Concentration effects on the line spectra of bound holes in silicon. Newman Roger), Phys. Rev., 1956, 103, № 1, 103—106 (англ.)

Низкотемпературные (4—77° K) спектры поглощения примесей элементов III и IV групп (т. е. акцепторов и доноров) в Si характеризуются сплошным поглощением, которое со стороны длинных волн заканчивается краем поглощения. За этим краем, в области более длинных волн, имеются серии довольно резких линий. Интерпретация спектров: при низких т-рах дырки (или электроны) локализуются на акцепторах (или донорах). Линии поглощения обусловлены оптич. переходами из основного состояния примеси на возбужденные. Сплошное поглощение обусловлено переходами из основного состояния в ионизованное, лежащее либо в валентной, либо в проводящей зоне (Burstein, Picus, Sclar. Proceedings of the conference on photoconductivity. John Wiley and Sons, Inc., New York. 1955). Исследованы линейчатые спектры дырок, локализованных на примесях B, Al и Ga в Si при 21° K. Положение, форма и интенсивности линий различны для этих трех элементов. При конц-иях примеси $\lesssim 10^{16}$ *см*$^{-3}$ спектры не зависят от конц-ии. Выше 10^{16} *см*$^{-3}$ линии расширяются и при $\sim 10^{18}$ *см*$^{-3}$ линейчатая структура почти полностью исчезает. А. Хейнман

22145. Влияние примесей на сопротивление ферритов. Сюше (Effect of minor additions on the resistivity of ferrites. Suchet J. P.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 2, 368 (англ.)

Исследовано влияние малых примесей Cu_2O на сопротивление и диэлектрич. проницаемость феррита Mn-Zn. А. Хейнман

22146. Электропроводность гексагонального селена. Хайман (The electrical conductivity of hexagonal selenium. Hyman R. A.), Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 7, 743—747 (англ.)

Для интерпретации частотной зависимости проводимости гексагонального Se предложена структурная модель, согласно которой кристалл Se построен из непрерывных атомных цепей, которые изгибаются таким образом, что заполняют объем, превышающий постоянную решетки. Предполагается, что носители

заряда (дырки) легко перемещаются вдоль цепей, но с трудом — в поперечном направлении. Такие представления согласуются с данными по движению носителей в слоистых структурах. А. Хейнман

22147. **Электрические свойства кристаллов теллура при очень низких температурах (опыты с жидким гелием). Фукурои, Танума, Муто** (Electrical properties of tellurium crystals at very low temperatures (Experiment with liquid helium). Fukuroi Tadao, Tanuma Seiichi, Muto Yoshio), Sci. Repts Res. Insts Tôhoku Univ., 1954, **A6**, № 1, 18—29 (англ.)

Измерены электропроводность, постоянная Холла и изменение сопротивления в магнитном поле для монокристалла Te высшей чистоты и кристалла Te с примесью 0,01 ат. % Sb в интервале т-р 20° C — 1,7° K. Чистый кристалл является примесным полупроводником p-типа при т-ре $< 167°$ K и собственным полупроводником выше этой т-ры. Определена температурная зависимость холловской подвижности дырок. Найдено, что энергия возбуждения, необходимая для перевода электрона из валентной зоны на примесный акцепторный уровень, а также высота электрохим. потенциала над валентной зоной стремятся к нулю вместе с абс. т-рой. Кристалл с 0,01 ат. % Sb имеет постоянное сопротивление при т-ре $< 60°$ K. А. Хейнман

22148. **Влияние радиационных нарушений на электропроводность кристаллов природного графита. Праймак, Фукс** (Radiation damage to the electrical conductivities of natural graphite crystals. Primak W., Fuchs L. H.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 3, 541—544 (англ.)

В результате облучения кристаллов природного графита в ядерном реакторе проводимость σ вдоль оси a непрерывно и монотонно уменьшается, достигая $\sim 1/20$ исходного значения. σ вдоль оси c сначала уменьшается в ~ 3 раза, а затем медленно возрастает. В результате облучения температурная зависимость σ в интервале 4—300° K сильно уменьшается, что приписано повышению конц-ии центров рассеяния электронов. А. Хейнман

22149. **О поляризации сернистого серебра. Миятани** (On the polarization of silver sulfide. Miyatani Shin-ya), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 9, 786—793 (англ.)

Зависимость хим. потенциала электронов μ_e в Ag_2S от отношения Ag|S числа ионов Ag к числу ионов S исследовалась путем измерения э. д. с. гальванич. ячейки Ag|AgJ|Ag_2S|Pt. Зависимость μ_e от плотности электронов проводимости согласуется с теорией, причем электроны проводимости в β-Ag_2S подчиняются классич. статистике, а в α-Ag_2S они вырождены. Исследовано нарастание и спадание поляризации Ag_2S во времени при пропускании слабого постоянного тока. Результаты согласуются с теорией для α- и β-Ag_2S. Измерены электронная и ионная проводимости α- и β-Ag_2S. А. Хейнман

22150. **О влиянии примесей и температуры на электропроводность каменной соли. Мальцев А. В.**, Уч. зап. Вологод. пед. ин-та, 1956, **17**, 65—84

Измерена электропроводность чистых кристаллов NaCl и образцов с примесями Cu или Ni при т-рах 120—690°. Примеси вводились при высоких т-рах электролизом из соответствующих металлич. анодов. Л. Шамовский

22151. **Электропроводность нитридов некоторых металлов. Юза, Рабенау. Сообщение 30.** (Das elektrische Leitvermögen einiger Metallnitride. Juza Robert, Rabenau Albrecht), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **285**, № 3-6, 212—220 (нем.)

Удельное сопротивление ρ прессованных под давл. до 10 m/cm^2 порошкообразных нитридов измерено в интервале от -78 до $+20°$. Ni_3N обладает металлич. проводимостью с $\rho = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ *ом см* при 0°. Температурный коэфф. уд. сопротивления α, отнесенный к ρ_0, равен $+0{,}73 \cdot 10^{-3}$ град$^{-1}$. По его проводимости Ni_3N следует отнести к нитридам переходных металлов с металлич. проводимостью. Cu_3N — полупроводник с $\rho_0 = 6{,}0 \cdot 10^2$ *ом см*, энергия активации $\Delta\varepsilon$ носителей, вычисленная из $\rho = f(1/T)$, равна 0,23 *эв*. Zn_3N_2 — полупроводник, $\rho_0 = 4{,}5 \cdot 10^3$ *ом см*, $\Delta\varepsilon = 0{,}09$ *эв*. GaN — полупроводник, $\rho_{20} = 4{,}0 \cdot 10^8$ *ом см*. InN, имеющий ту же структуру, как GaN, обладает металлич. проводимостью с $\rho_0 = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ *ом см* и $\alpha = +0{,}37 \cdot 10^{-3}$ град$^{-1}$. Ge_3N_4 с алмазоподобной структурой является изолятором, $\rho_0 > 10^8$ *ом см*. Сообщ. 29. См. РЖХим, 1956, 77360. А. Хейнман

22152. **Циклотронный резонанс в сплавах Ge-Si. Дресселхаус, Кип, Гу Хань-ин, Уагонер, Кристиан** (Cyclotron resonance in Ge-Si alloys. Dresselhaus G., Kip A. F., Ku Han-Ying, Wagoner G., Christian Schuyler M.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 1218—1219 (англ.)

Наблюдался циклотронный резонанс при 4° K на частотах 24 000 и 48 000 *Мгц* в образцах, содержащих 0,4 и 0,75% Ge в Si и 0,8 и 5,4% Si в Ge. Для образца с 0,8% Si в Ge энергетич. поверхности в зоне проводимости характеризуются продольной массой $m_l = (1{,}95 \pm 0{,}05)\,m$, поперечной массой $m_t = (0{,}086 \pm 0{,}002)\,m$ (для чистого Ge $m_l = 1{,}58\,m$ и $m_t = 0{,}082\,m$). В валентной зоне (резонанс на дырках) параметры, определяющие энергетич. поверхность (РЖХим, 1956, 42497), равны: $A = -11{,}8 \pm 0{,}1$, $(B) = 7{,}4 \pm 0{,}1$, $(C) = 10{,}5 \pm 0{,}4$ по сравнению с $A = -13{,}0$, $(B) = 8{,}9$ и $(C) = 10{,}3$ для чистого Ge. Для образца с 5,4% Si в Ge возможно наблюдать резонанс только на электронах $m_l = (1{,}5 \pm 0{,}1)\,m$, $m_t = (0{,}10 \pm 0{,}01)\,m$. Для образцов Si с примесью Ge возможно наблюдать резонанс только на электронах, для дырок здесь, очевидно, $\omega\tau \ll 1$. Для чистого Si $m_l = 0{,}97\,m$, $m_t = 0{,}19\,m$; для образца с 0,75% Ge в Si $m_l = (1{,}10 \pm 0{,}1)\,m$, $m_t = (0{,}20 \pm 0{,}01)\,m$, для образца с 0,4% Ge в Si $m_l = (0{,}83 \pm 0{,}02)\,m$, $m_t = (0{,}18 \pm 0{,}02)\,m$. М. Бредов

22153. **Электронно-дырочное взаимодействие в неполярных полупроводниках. Дорн** (Zur Elektronen — Defektelektronen-Wechselwirkung in nichtpolaren Halbleitern. Dorn Dieter), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 5, 383—386 (нем.)

Рассмотрено (РЖФиз, 1955, 9334) появление при высоких т-рах дополнительного рассеяния, связанного с кулоновским взаимодействием электронов и дырок в Ge. Кинетич. ур-ния для электронов и дырок решаются методом теории возмущений в предположении, что электронно-дырочное рассеяние мало́ по сравнению с рассеянием на фононах; кулоновское взаимодействие между электронами и дырками исправлено на экранирование и принято в виде $(-e/\varepsilon r)\exp(-qr)$. Получены ф-лы для электронной и дырочной электропроводностей. Э. Рашба

22154. **Термический фотоэффект в полупроводниках. Тауц** (Thermální fotoelektrický jev v polovodičích. Tauc Jan), Českosl. časop. fys., 1955, **5**, № 6, 614—621 (чеш.); Чехосл. физ. ж., 1955, **5**, № 4, 528—536 (англ.; рез. русс.)

На однородных монокристаллах Ge при освещении обнаружено появление э. д. с. при условии, что по образцу течет тепловой поток. Явление названо «термическим фотоэффектом». Оно вызвано тем, что при освещении меняется термо-э. д. с. (ΔH) полупроводника. На основании термодинамич. ур-ний для необра-

тимых процессов построена теория этого явления и дано выражение для ΔH. Проведено сравнение теории с экспериментом и получено хорошее совпадение. Резюме автора

22155. Фотопроводимость кремния с примесью индия. Блейкмор (Photoconductivity in indium-doped silicon. Blakemore J. S.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 9, 938—948 (англ.)

Измерена примесная фотопроводимость кристаллов Si с примесями In в интервале 63—90° K. Положение длинноволновой границы спектральной фоточувствительности и анализ электрич. свойств показывают, что энергия ионизации In-центров равна 0,16 *эв*. А. Хейнман

22156. Влияние освещения на проводимость и фотопроводимость закиси меди. Пастрняк, Кужел (Vliv osvětlení na vodivost a fotoelektrickou vodivost kysličníku mědného. Pastrňák Josef, Kužel Radomír), Českosl. časop. fys., 1956, **6**, № 2, 170—187 (чеш.); Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 3, 217—236 (русс.; рез. англ.)

22157. Электрические свойства полупроводников на основе германия при низких температурах. Фрицше (Electrical properties of germanium semiconductors at low temperatures. Fritzsche H.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 406—419 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 23114.

22158. Гальваномагнитные свойства и дырочная проводимость теллура. Шалыт С. С., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 4, 750—752

Исследование гальваномагнитных свойств Te при гелиевых т-рах ($\leqslant 4{,}2°$ K) показывает, что валентная зона в Te расщеплена на две энергетич. полосы различной ширины, т. е. в Te имеются две группы дырочных носителей заряда различной подвижности. А. Хейнман

22159. Влияние окружающих газов на фотопроводимость и полупроводниковые свойства кристаллов ароматических углеводородов. Бри, Лайонс (Effect of the gaseous atmosphere on the photoconduction and semiconduction of aromatic hydrocarbon crystals. Bree A., Lyons L. E.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 384 (англ.)

На весьма чистых монокристаллах антрацена (I) установлено: 1) при длительном освещении в вакууме фототок *I* падает почти до нуля; 2) после освещения в атмосфере O_2, откачки в темноте и повторного освещения *I* близок к равновесному значению до откачки; 3) кривая $I = f(p)$, где p — давление O_2, походит на изотерму адсорбции Лэнгмюра. Зависимость p от p/I линейна. При $p = 0$ I близок к нулю. При $p = 150$ *мм* рт. ст. I равен 95% I (макс.); 4) после освещения на воздухе полным излучением Hg-лампы около 7 верхних молекулярных слоев кристалла превратились в соединение, по свойствам близкое к перекиси **I**; 5) поликристаллич. перекись **I** и монокристаллы антрахинона не обнаруживают фототока; 6) кроме O_2 фототок усиливают также NO и SO_2, вызывая фотохим. изменение поверхности. Из результатов пункта 3 сделан вывод, что источником носителей фототока является производное **I**, кол-во которого пропорционально кол-ву адсорбированного O_2. Предполагается, что O_2 катализирует образование триплетного состояния, дающего промежуточный бирадикал IOO, диссоциация которого на ионы ведет к освобождению зарядов и делает возможным дырочную проводимость. А. Хейнман

22160. Нестационарные процессы в фотопроводящих кристаллах. I. Продолжительное нарастание фотопроводимости в монокристаллах CdS как метод анализа уровней, создаваемых дефектами решетки. Бёэр, Фогель (Nichtstationäre Vorgänge in Photoleitern. I. Langzeitiges Anklingen der Photoleitung in CdS-Einkristallen als Methode zur Störtermanalyse. Böer K. W., Vogel H.), Ann. Physik, 1955, **17**, № 1, 10—22 (нем.)

См. РЖФиз, 1956, 23150.

22161. Теория акцепторных уровней в германии. Кон, Шектер (Theory of acceptor levels in germanium. Kohn Walter, Schechter Daniel), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1903—1904 (англ.)

Энергии ионизации дырок с акцепторных уровней, создаваемых примесями элементов III группы в Ge, составляют: 0,0104 (B), 0,0102 (Al), 0,0108 (Ga), 0,0112 *эв* (In). Предполагается, что в этом случае связь осуществляется, главным образом, за счет дальнодействующих кулоновских сил. В этом предположении с использованием значений эффективных масс, полученных из опытов по циклотронному резонансу, теоретически рассчитана энергия ионизации. Полученное значение (0,0089 *эв*) хорошо согласуется с приведенными выше данными. Обсуждаются причины отклонения теоретич. значения от эксперим. данных в меньшую сторону. М. Б.

22162. Тянутые кристаллы германия для высокочастотных полупроводниковых триодов. Бриджерс, Колб (Rate-grown germanium crystals for high-frequency transistors. Bridgers H. E., Kolb E. D.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 9, 1188—1189 (англ.)

Описан метод изготовления *n-p-n* кристаллов Ge с *p*-слоем пониженного сопротивления путем вытягивания из расплава, легированного B и Sb. Сначала кристалл вытягивался в области *n*-типа, затем направление вытягивания обращалось, т-ра увеличивалась и часть кристалла переходила снова в расплав. После некоторой выдержки резко переходят к прежней скорости вытягивания и т-ре. Так как коэфф. сегрегации B больше 1 и, следовательно, уменьшается с увеличением скорости роста, то можно подобрать конц-ии B и Sb так, чтобы в течение короткого времени перехода от выдержки к вытягиванию получался тонкий слой *p*-Ge. Получены кристаллы с сопротивлением *p*-слоя в ~ 10 раз меньше, чем в прежних тянутых *n-p-n* кристаллах и с толщиной слоя $\sim 2{,}5$—$7{,}5\ \mu$. Е. Мазель

22163. Новые полупроводниковые соединения с алмазоподобной структурой. Буш, Мозер, Пирсон (Neue halbleitende Verbindungen mit diamantähnlicher Struktur. Busch G., Mooser E., Pearson W. B.), Helv. phys. acta, 1956, **29**, № 3, 192—193 (нем.)

Указано, что если в полупроводниковых соединениях со структурой халькопирита ABX_2 (где A — Cu, Ag; B — Al, Ga, In; X — S, Se, Te) заместить в элементарной ячейке 4 атома Cu или Ag на атомы Zn, Cd или Hg, то будет получена группа из 24 соединений со структурой, близкой к халькопириту, где на каждый атом X будет приходиться по 8 валентных электронов. Такие в-ва должны обладать полупроводниковыми свойствами. Это подтверждено для $ZnIn_2Se_4$, $HgIn_2Se_4$, $ZnIn_2Te_4$ и $CdIn_2Te_4$. Энергии активации, определенные из температурной зависимости проводимости, равны соответственно (в *эв*): 2,6, 0,6, 1,4 и 0,9. Указано, что в этих тройных системах гомогенность сохраняется и вне области стехиометрич. состава. А. Хейнман

22164. Электрические свойства некоторых тройных соединений со структурой флюорита. Жюно, Мозер, Шаде (Die elektrischen Eigenschaften einiger ternärer Verbindungen mit Fluoritstruktur. Junod P., Mooser E., Schade H.), Helv. phys. acta, 1956, **29**, № 3, 193—194 (нем.)

Указано, что в тройных соединениях со структурой флюорита, LiMgAs (I), LiMgSb (II), LiMgBi (III),

реализованы условия существования «полупроводниковой связи». Так, можно принять, что электрон переходит от элемента V группы к Li (Li- MgSb+), т. е. образуются те же связи, что и в полупроводниковом Mg_2Sn, обладающем структурой CaF_2. Найдено, что образцы **II** и **III** обладают полупроводниковым ходом зависимости проводимости от т-ры с энергией активации $\Delta E = 0{,}7$ *эв* для **II** и 0,4 *эв* для **III**. Вследствие большой летучести As I не получен. При замене Li в II и III на Cu структура не изменяется, но Cu замещает атомы Sb или Bi с координационным числом 8. Полученные в результате такой замены соединения обладают металлич. проводимостью. А. Хейнман

22165. Электрические свойства антимонида алюминия. Кёвер (Propriétés électriques de l'antimoniure d'aluminium. Kover François), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 7, 648—650 (франц.)

Исходную Sb получали электролизом перегнанного р-ра $SbCl_3$, Al очищали зонной плавкой и AlSb получали сплавлением компонентов в присутствии избытка Sb. Измерены сопротивление, эффекты Холла и Зеебека. Найдено, что эффективная масса дырок равна $\sim 3 \cdot 10^{2-}$ m_0. А. Хейнман

22166. Получение антимонида индия. Определение эффективных масс. Родо, Дюкло, Ковер, Родо (Préparation d'antimoniure d'indium. Détermination des masses efficaces. Rodot Michel, Duclos Pierre, Kover François, Rodot Huguette, m-me), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 21, 2522—2525 (франц.)

In получали электролизом р-ра $InCl_3$, из которого предварительно удаляли примеси Pb, Sn, Cu и Fe. Sb получали перегонкой и электролизом р-ра $SbCl_3$. После обычной плавки чистота InSb была порядка $(2-6) \cdot 10^{16}$ атомов примеси в 1 *см*³, после зонной плавки — 10^{15} атомов в 1 *см*³. Часть кристаллов InSb получали методом Киропулоса. В интервале 80—300° K измерены сопротивление, эффект Холла и эффект Зеебека. Определены эффективные массы: 313° K $m_n = 0{,}026$, $m = 0{,}21$; 263° K $m_n = 0{,}019$, $m_p = 0{,}29$. А. Хейнман

22167. Электропроводность и термо-э.д.с. интерметаллического соединения CdSb. Кот М. В., Уч. зап. Кишиневск. ун-т, 1956, **24**, 3—10

Образцы CdSb с 50—44,7 ат. % Cd получали сплавлением компонентов при 700° в эвакуированной пирексовой ампуле. Проводимость σ измерена в интервале 103—473° K. Для образцов стехиометрич. состава полупроводниковый ход наблюдается во всем интервале т-р. При избытке Cd или Sb в низкотемпературной области появляется «металлическая» проводимость. Положительный знак термо-э. д. с. (относительно Cu) во всем интервале т-р для всех образцов указывает на дырочную проводимость. Сделан вывод о наличии ковалентной связи между атомами Cd и Sb и об образовании избыточными Cd и Sb твердых р-ров вычитания. А. Хейнман

22168. Выпрямляющее действие и структура кристаллов. Диксит (Rectification and crystal structure. Dixit K. R.), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 1, 10—15 (англ.)

В результате крит. анализа литературных данных по выпрямляющим свойствам полупроводниковых элементов и соединений в связи с их структурой и природой хим. связи сделан вывод, что хорошими выпрямляющими свойствами должны обладать в-ва с плотноупакованной структурой типа алмаза или цинковой обманки. В таких в-вах мала ионная составляющая связи и преобладает гомеополярная связь, и, кроме того, слабы тепловые колебания решетки и высока подвижность носителей заряда. А. Хейнман

22169. Термоэлектродвижущая сила антимонида цезия. Саката (On the thermoelectric power of cesium antimonide. Sakata Toshimichi), J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, № 6, 1031—1032 (англ.)

В интервале т-р 220—305° K измерены термо-э. д. с. α, постоянная Холла R и проводимость двух образцов Cs_3Sb. Зависимость $\alpha = f(1/T)$ и $R = f(1/T)$ выражаются прямыми. Прямая $R = f(1/T)$, построенная по значениям R, определенным из измеренных значений α с помощью теоретич. ур-ния (РЖХим, 1955, 54515), близка к эксперим. прямой $R = f(1/T)$. А. Хейнман

22170. Новый метод прямого измерения пьезооптического эффекта; применение к кварцу. III. Экспериментальная методика и измерение. Витто (Nouvelle méthode de mesure directe de l'effet piézooptique; application au quartz. III. Dispositif expérimental et mesures. Vittoz Bernard), Rev. optique, 1956, **35**, № 8—9, 468—491 (франц.)

Сообщение I и II см. РЖХим, 1957, 18323.

22171. Получение, диэлектрические и оптические свойства монокристаллов твердых растворов титанатов бария и стронция. Ходаков А. Л., Шолохович М. Л., Фесенко Е. Г., Крамаров О. П., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 5, 825—828

Исследована часть системы $BaTiO_3$ (I) — $SrTiO_3$ (II) — K_2F_2 (III). Установлено, что непрерывный ряд твердых р-ров I-II, образующихся в системе I—II при 1350° и сохраняющихся до комнатной т-ры, существует, не распадаясь, и в расплаве III. В результате поверхность кристаллизации системы I—III, являющаяся сечением системы K, Ba, Sr‖TiO_3, состоит только из двух фаз — III, занимающего ничтожно малую площадь поверхности, и твердых р-ров I-II. Монокристаллы твердых р-ров I-II выращены из р-ров смесей I и II в III путем выпаривания III при т-ре кристаллизации твердых р-ров и последующим медленным охлаждением до т-ры полного застывания. Кристаллы I-II содержали 5—50 мол. % II. Они представляют собой комбинации форм {100} и {111}; последние слабо развиты и встречаются редко. Измерены диэлектрич. проницаемость, потери, показатель преломления и плотности кристаллов. А. Хейнман

22172. О характере температурной зависимости диэлектрических потерь при поляризации ионных соединений. Богородицкий Н. П., Фридберг И. Д., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 9, 1884—1889

Исследована температурная зависимость диэлектрич. потерь стекол B_2O_3, B_2O_3—Na_2O, B_2O_3—BaO, SiO_2—BaO и SiO_2—PbO, а также высокочастотной керамики. На основании полученных результатов и литературных данных сделан вывод, что потери обусловлены следующими физ. процессами: 1) релаксацией при поляризации, связанной с тепловым движением частиц, проявляющейся при всех частотах и характерной для твердого, жидкого и газообразного состояния в-ва; 2) релаксацией при электропроводности, связанной с тепловым движением частиц; 3) ионизацией в-ва (обычно газа, свободного или распределенного в твердом теле), проявляющейся в сильных электрич. полях. А. Хейнман

22173. Диэлектрическое поглощение фторида лития. Драйден, Нараяна-Рао (Dielectric absorption in lithium fluoride. Dryden J. S., Narayana Rao D. A. A. S.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 222—224 (англ.)

Диэлектрическое поглощение ε'' (т. е. коэфф. диэлектрич. потерь) монокристаллов LiF измерено при т-рах 0—130° в зависимости от частоты ν 1—10^5 *гц*. При низких т-рах кривые $\varepsilon'' = f(\nu)$ имеют четкий максимум, причем диэлектрич. потери резко отличаются от потерь проводимости. Из зависимости

ν в максимуме потерь от $1/T$ определен частотный фактор ($7 \cdot 10^{12}$ сек.$^{-1}$) и энергетич. барьер (0,65 *эв*). Кристалл, окрашенный рентгенизацией, не обнаруживает потерь в интервале 5—160 *гц* при т-ре от —65 до +40°. Это приписано локализации фотоэлектронов на положительных концах диполей, обусловливающих потери. После термич. и оптич. обесцвечивания кристалла ε″ восстанавливается до исходного значения. А. Хейнман

22174. **Новые диэлектрики с весьма высокой диэлектрической проницаемостью и малой проводимостью, не обладающие сегнетоэлектрическими свойствами.** **Сканави Г. И., Матвеева Е. Н.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 6, 1047—1051

Обнаружено, что диэлектрики из $SrTiO_3$, содержащие не очень большие кол-ва Bi_2O_3, обладают малой проводимостью и весьма высокой диэлектрич. проницаемостью (∼1000) в широком диапазоне частот (до сверхвысоких) при отсутствии спонтанной поляризации и других сегнетоэлектрич. свойств. Высказано предположение, что ионы Bi^{3+} частично замещают равные им по радиусу ионы Sr^{2+}. Электронейтральность решетки сохраняется за счет образования вакантных Sr^{2+}-узлов. Такое разрыхление решетки типа перовскита приводит к возникновению релаксационной поляризации ионов. А. Хейнман

22175. **Диэлектрические свойства йодида аммония.** **Камиёси** (Dielectric properties of ammonium iodide. Kamiyoshi Kan-Ichi), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1265—1266 (англ.)

При охлаждении монокристалла NH_4J (**I**) наблюдаются скачкообразные падения диэлектрич. проницаемости ε двух типов. Первое падение при —13,5° приписано изменению структуры **I** из типа NaCl в тип CsCl. Второе падение при —44° приписано λ-переходу. После рентгенизации при 20° прозрачные кристаллы **I** окрашиваются в темно-желтый цвет и обнаруживают интенсивное оптич. поглощение при 3,3 *эв*. На основании данных Рюхарда (РЖХим, 1954, 17840) окрашивание приписано ионизации группы NH_4. Окрашенные кристаллы дают резкий пик ε при — 26°, приписанный превращению NaCl → CsCl, и падение ε при — 52°, приписанное λ-переходу. А. Хейнман

22176. **Исследования диэлектрических свойств, выполненные в Физическом институте Саарского университета.** **Гийен** (Recherches effectuées sur les constantes diélectriques à l'Institut de physique de l'Université de la Sarre. Guillien R.), Colloq. A. M. P. E. R. E., mars, 1956. Inst. Phys. Univ. Genève, 1956, 80—82; Arch. sci., 1956, **9**, fasc. spécial, 23—26 (франц.)

Исследованы диэлектрич. свойства гетерог. смесей. Взвеси Hg-шариков в парафиновом масле и Na-шариков в толуоле на частотах ν 50 *гц* — 5 *Мгц* не обнаруживают никакого диэлектрич. поглощения ε″. Проницаемость ε′ следует теории Бергмана. Максимум tg δ для эмульсии глицерина в парафиновом масле лежит при более высокой т-ре, чем для чистого глицерина (при — 2° вместо — 20° на ν 5 *Мгц*). Для кристалликов KCl размером 10—100 μ, взвешенных в неполярной жидкости (бензол, парафиновое масло) и в полярной жидкости (хлороформ, трихлорэтилен), теория Бергмана согласуется с опытом. Диэлектрич. свойства порошков ZnO (**I**) и $PbCrO_4$ (**II**), а также плавленого **II** сильно зависят от их электрич. обработки. Наложение постоянного поля приводит к частично необратимому росту ε′ и ε″ для плавленого **II**. Для порошка **II** ε′ и ε″ уменьшаются при наложении постоянного поля. Изменение ε′ порядка 1% в поле 10 000 *в/см*. Порошок **I** обнаруживает еще более сильное уменьшение ε′ в постоянном поле. Разрабатывались методы измерения ε′ и ε″ жидкостей в дециметровой области. А. Хейнман

22177. **О некоторых аномалиях в спектрах комбинационного рассеяния кристаллов.** **Пуле** (Sur certaines anomalies de l'effet raman dans les cristaux. Poulet Henri), Ann. phys., 1955, **10**, nov.-dec., 908—967 (франц.)

Количественно изучено аномальное поведение спектров комб. расс. пьезоэлектрич. кристаллов. Аномалии выражаются в несоответствии состояния поляризации линий комб. расс. любому мыслимому типу симметрии кристалла и в зависимости частоты некоторых линий от ориентации кристаллов. Предложена теория, объясняющая эти аномалии влиянием поляризации кристалла, наступающей при движении зарядов. На основе этой теории в спектре комб. расс. 1-го порядка кристаллов типа цинковой обманки предсказаны две линии, связанные с рассеянием поперечной и продольной упругими ветвями. Эти линии найдены в спектре, а их интерпретация подтверждена наблюдениями в ИК-спектре поглощения. Изучение относительных интенсивностей этих линий в спектре цинковой обманки показало, что соответствующий матричный элемент зависит не только от нормальной координаты колебания, но и от поляризации кристалла, которая сама по себе влияет на поляризуемость (линейный электрооптич. эффект). Я. Бобович

22178. **О точке Кюри для сегнетовой соли.** **Косман М. С., Шевардин А. Н.,** Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-т, 1956, 125, 55—64

Исследованы петли гистерезиса сегнетовой соли при 18—40° на частотах 50 *гц* и в полях до 45 000 *в/см*. Установлено, что явление гистерезиса в сильных полях сохраняется и при т-рах выше верхней точки Кюри (24°). В сильных полях величины спонтанной и остаточной поляризаций для всех т-р одинаковы, т. е. механизм поляризации при т-рах < 24 и > 24° одинаков. Чем выше т-ра, тем более сильные поля необходимы для проявления сегнетоэлектрич. свойств, т. е., по мнению авторов, время релаксации процессов поляризации с повышением т-ры возрастает. Сделан вывод, что верхняя точка Кюри у сегнетовой соли не существует и высказано предположение, что и нижняя точка Кюри отсутствует. Указано, что никакой аналогии между процессами поляризации сегнетовой соли и магнитными свойствами ферромагнетиков не существует и что теория «спонтанной» поляризации должна быть пересмотрена. А. Хейнман

22179. **Электрические свойства монокристаллов титаната бария при низких температурах.** **Уидер** (Electrical behavior of barium titanate single crystals at low temperatures. Wieder H. H.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 4, 1161—1165 (англ.)

При комнатной т-ре исследованы электрич. свойства монокристаллов $BaTiO_3$ в ромбич. и ромбоэдрич. фазах. Замечено резкое уменьшение величины коэрцитивной силы вблизи фазовых переходов. Зависимость спонтанной поляризации от температуры находится в хорошем согласии с теоретич. кривыми Девоншира. Г. К.

22180. **Изменение свойств тонких пленок $BaTiO_3$ во времени.** **Фелдман** (Time changes in thin films of $BaTiO_3$. Feldman Charles), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 8, 870—873 (англ.)

Исследовано уменьшение во времени диэлектрич. проницаемости пленок $BaTiO_3$ толщиной 1—3 μ в переменном электрич. поле, более слабом, чем коэрцитивное поле. Это явление приписано повороту доменов в положение, близкое к направлению внешнего поля. А. Хейнман

22181. **Об электронной эмиссии при кристаллизации.** **Батов, Гобрехт** (Über die Elektronenemission bei der Kristallisation. Bathow G., Gobrecht H.), Z. Phys., 1956, **146**, № 1, 1—8 (нем.)

Кристаллизация производилась в высоком вакууме ($<10^{-5}$ *мм* рт. ст.). Миним. обнаруживаемое число электронов равно 5 на 1 $см^2$ в 1 мин. Опыты проводились на в-вах, которые при т-ре плавления обладают давлением паров $<10^{-5}$ *мм* рт. ст. и не обнаруживают термич. электронной эмиссии: Bi, Sn, Ga, Pb, Tl, сплав Вуда. Поверхности металлов тщательно очищались от окисных пленок. Время отвердевания колебалось от 5 мин. до 20 сек. Во время всего процесса нагревания и отвердевания эмиссии не обнаружено. Полиморфное превращение Co и Tl из куб. гранецентр. в гексаг. решетку (при 430 и 234°) не сопровождается эмиссией. Свеженапыленные в высоком вакууме слои Sb и K_2SO_4 эмиссии не обнаруживают. Результаты противоречат литературным данным. В плохом вакууме при отвердевании и фазовом превращении эмиссия возрастает вследствие скачкообразного падения растворимости газов в твердых телах. А. Хейнман

22182. Фотоэмиссия из серебра в NaCl, TlCl и TlBr. Тернер (Photoemission from silver into sodium chloride, thallium chloride, and thallium bromide. Turner W. J.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 6, 1653—1660 (англ.)

Исследована фотоэмиссия (ФЭ) из сублимированных пленок Ag в монокристаллы NaCl, TlCl и TlBr. Сублимация на NaCl производилась в вакууме (10^{-7} *мм* рт. ст.) при 20 или 150° (т-ра эпитаксии); ФЭ измерялась при 20° в спектральной области 2500—7000 А. ФЭ в системах Ag—TlCl и Ag—TlBr измерялась при —150° в области 0,3—2,5 μ. Для 21 образца Ag—NaCl ФЭ не обнаружена (чувствительность установки 10^{-17} *а*), что противоречит данным Гиллео (РЖХим, 1954, 42760) и теории контакта металл — изолятор Мотта и Герни. Для образцов Ag—TlCl и Ag — TlBr фоточувствительность обнаружена во всей области 0,3—2,5 μ, т. е. далеко за границей основного поглощения (0,38 μ для TlCl и 0,46 μ для TlBr при —150°). При этом фототок не зависит от полярности Ag-пленки и освещение в области основного поглощения при —150° резко повышает фототок в области длинных волн. Засветка в области длинных волн при —150° или нагревание до 20° снова резко уменьшают этот фототок. На этом основании сделан вывод, что фототок в этих образцах обусловлен не ФЭ, а фотопроводимостью. А. Хейнман

22183. Электронная эмиссия при плавлении и кристаллизации металлов. Лофф (Zur Elektronenemission beim Schmelzen und Kristallisieren von Metallen. Lohff Jürgen), Z. Metallkunde, 1956, **47**, № 9, 644—646 (нем.; рез. англ.)

С помощью электронного фотоумножителя исследована электронная эмиссия сплава Вуда, Bi, Sn и Pb в процессе нагревания и охлаждения в вакууме ($2\cdot10^{-5}$ *мм* рт. ст.) и в атмосфере O_2 ($2\cdot10^{-5}$—10^{-4} *мм* рт. ст.). Установлено, что в противоположность существующим литературным данным, во время экзотермич. процесса кристаллизации расплава пики эмиссии отсутствуют. А. Хейнман

22184. Влияние ультразвуковой энергии на релаксацию ядер хлора в кристалле хлората натрия. Проктор, Танттила (Influence of ultrasonic energy on the relaxation of chlorine nuclei in sodium chlorate. Proctor W. G., Tanttila W. H.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 6, 1757—1763 (англ.)

С помощью ультразвуковых импульсов исследованы релаксационные явления, связанные с изменением ориентации ядер Cl^{35} в монокристаллах $NaClO_3$. Изучена температурная зависимость (в интервале от +20° до —196°) процесса, обусловленного изменением энергии фононов при ориентации ядер. Определено время термич. релаксации Cl^{35}. Б. К.

22185. Магнитная восприимчивость германия. Стивенс, Клиленд, Крофорд, Швейнлер (Magnetic susceptibility of germanium. Stevens D. K., Cleland J. W., Crawford J. H., Jr, Schweinler H. C.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 1084—1093 (англ.)

Изучена магнитная восприимчивость χ образцов Ge в интервале т-р 70—300° K. Опыты по облучению *n*-Ge показали уменьшение конц-ии электронов в зоне проводимости облученного образца. Ожидаемой парамагнитной составляющей, связанной с непарными спинами захваченных радиационными дефектами электронов, обнаружено не было. Это указывает на существование вырожденной зоны дефектов, произведенных быстрыми нейтронами. В. Бороновский

22186. Парамагнитный резонанс в ультрамарине. Гарднер, Френкел (Paramagnetic resonance of ultramarine. Gardner Donald M., Fraenkel George K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6399—6400 (англ.)

При комнатной т-ре исследовался электронный парамагнитный резонанс (длина волны 3,2 *см*) в шести образцах естественного и искусств. ультрамарина (I) (эмпирич. ф-ла $Na_9Al_6Si_6O_{24}S_2$). Получены следующие *g*-факторы: 2,028; 2,029; 2,028; 2,029; 2,02; 2,13 и ширины (в *гс*): 17, 18, 19, 23, ~ 100, ~ 700. Ранее авторами (РЖХим, 1955, 13420) был наблюден резонанс в расплавленной сере ($g = 2,024$) и в голубых р-рах серы в олеуме ($g = 2,016$ и 2,026). Вероятно, парамагнетизм I также обусловлен неспаренными электронами, локализованными около атомов S, на что указывает близость g-факторов. Содержание S в I $\sim 20\cdot10^{-4}$ *г-атом* на 1 *г*, а кол-во неспаренных электронов, определенное по интенсивности сигнала в I, оценено в $4\cdot10^{-4}$ *г-атом* на 1 *г*. Как показывает спектральный анализ, переходные металлы присутствуют в I лишь в виде следов и не могут обеспечить наблюдаемые интенсивности сигналов. Если гипотеза авторов правильна, то замена S в I на Se или Te должна изменить *g*-фактор. Л. Шекун

22187. О стабильности вертикальных зон плавления. Хейванг, Циглер (Zur Stabilität senkrechter Schmelzzonen. Heywang W., Ziegler G.), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 6, 561—562 (нем.)

Рассмотрены условия устойчивости вертикальной зоны плавления в методе зонной плавки без тигля (метод «плавающей зоны»). Исходя из равенства между поверхностным натяжением и внутренним гидростатич. давлением, авторами получено дифф. ур-ние для профиля зоны плавления, решения которого представлены графически. Для случая равенства радиусов *R* верхней и нижней частей слитка на границе с расплавом и движения зоны вверх получена кривая зависимости длины зоны *L* от *R*. Для малых *R* *L* растет пропорционально *R*, для больших *R* *L* не зависит от *R*. А. Хейнман

22188. Рациональный способ крепления затравки как один из методов борьбы с мутью в кристаллах, выращиваемых из расплава. Витовский Б. В., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1956, вып. 12, 192—194

Способ крепления затравки состоит в том, что хвостовая часть холодильного устройства вводится внутрь тела затравки, что обеспечивает хороший и равномерный отвод тепла через нее. Приведена схема. А. Хейнман

22189. Условия роста, геометрия и симметрия скелетных кристаллов. Шафрановский И. И., Мокиевский В. А., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, 85, № 2, 171—186

22190. О ядрах кристаллизации льда и других веществ, содержащихся в снежинках. Исоно (On

ice-crystal nuclei and other substances found in snow crystals. Isono K.), J. Meteorol., 1955, 12, № 5, 456—462 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 36176.

22191. Некоторые опыты по получению монокристаллов железа методом рекристаллизации. Ямамото, Миясава (Several experiments concerning the production of iron single crystals by the recrystallization method. Yamamoto Mikio, Miyasawa Ryôfu), Sci. Repts Res. Insts Tôhoku Univ., 1953, A5, № 6, 493—504 (англ.)

Поликристаллические образцы из мягкой стали, содержащие 0,065—0,13% C, подвергались обезуглероживанию при 1000° в токе влажного H_2. Основная часть C восстанавливается в начале процесса. Во время обезуглероживания наблюдается рост зерен Fe в образцах. Так в образце шведской стали число зерен на 1 *мм*² понизилось с 1400 до 13 после 83-часового обезуглероживания при 1000°. При длительном обезуглероживании средний размер зерен на периферии образца больше, чем в центральной части.

В. Малкин

22192. О взаимодействии метиленового голубого с нитратом стронция. Славнова Е. Н., Тр. ин-та кристаллогр. АН СССР, 1956, вып. 12, 98—110

Продолжение исследования кристаллизации из пересыщ. р-ров $Sr(NO_3)_2$ в присутствии метиленового голубого (РЖХим, 1956, 77453). Установлено, что начиная с $2{,}0 \cdot 10^{-4}$% конц-ии красителя при комнатной т-ре выделяются окрашенные кристаллы высокотемпературной куб. фазы. Найдено, что с увеличением конц-ии красителя в р-ре интенсивность окраски увеличивается, а габитус изменяется от кубоктаэдрич. до куб. с появлением затем граней пентагондодекаэдра. Наиболее сильное стабилизирующее действие краситель оказывает в области конц-ий 10^{-3}—10^{-2}% (область кристаллов куб. габитуса). Установлено, что стабилизация процесса кристаллизации связана с адсорбцией молекул красителя на поверхности зародышевых кристаллов куб. фазы, находящихся в большом количестве в свежеприготовленных пересыщенных растворах $Sr(NO_3)_2$. Такое действие красителя задерживает переход системы в равновесное состояние и способствует выделению куб. фазы.

Г. Гольдер

22193. Наблюдения роста кристаллов. Леви (Observaciones sobre et crecimiento de cristales. Levi Laura), Cienc. e invest., 1956, 12, № 1, 39—43 (исп.)

Указывается, что, в соответствии с дислокационной теорией роста кристаллов, многими авторами наблюдены на разных кристаллах как микро-, так и субмикроспирали роста. Однако отмечается, что на больших (длиной 9 *см*) кристаллах (напр.; $NH_4H_2PO_4$) удается наблюдать лишь макроспирали; микроспирали обнаружены только на мелких (неск. *мм*) кристаллах $NH_4H_2PO_4$. Хим. анализами установлено повышенное содержание ионов Cu^{2+} и Ba^{2+} в р-ре, из которого происходил спиральный рост. Предполагается, что эти примеси способствуют формированию спирали.

Н. Глики

22194. Введение примесей в кристаллы синтетического кварца. Стэнли, Теокритов (Incorporation of impurities in synthetic quartz crystals. Stanley J. M., Theokritoff S.), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 5-6, 527—529 (англ.)

Примеси Na, Ag, Ca, B, Al, Ti, Ge, Zr, Sn, Pb, As вводились в виде различных соединений в кол-вах от 0,015 до 0,5 н. в автоклавы при выращивании кристаллов кварца. Выращивание велось в автоклавах объемом 250—500 *см*³ из 0,5 н. р-ра Na_2CO_3 при заполнении 70%. Средняя т-ра верха и низа автоклава ~ 350°; давл. 350—420 *кГ/см*². Эксперименты показали, что из названных элементов только Al, Ge, Pb, Sn и Ag входят в решетку кварца, при этом только кристаллы с Al и Ge были хорошего качества. Кристаллы с примесью Ag имели розовую окраску. Исследование кварцевых резонаторов из кристаллов с примесью Al показало, что у них точка перегиба на частотно-температурной кривой расположена выше (75°), чем у природного кварца (20°) и у синтетич. кварца без примесей (40°).

Л. Цинобер

22195. Об отсутствии определенной связи между гомологией внешней формы кристаллов и гомологией индикатрис физических свойств кристаллов. Шубников А. В., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1955, 84, № 1, 121—122

См. РЖХим, 1957, 10918

22196. О связи между винтовыми дислокациями и двойниковой структурой в кристалле WO_3. Никамура (On the correlation between screw dialocations and twin structure in WO_3 crystal. Nakamura Terutaro), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 4, 467—468 (англ.)

Дано теоретич. обоснование наблюдавшимся (РЖХим, 1956, 28368) спиралям роста на поверхности кристаллов WO_3, имеющих двойниковую структуру.

Э. Гилинская

22197. Характер поверхности поликристаллических и монокристаллических пластинок бромида серебра. Вацек (Charakter povrchu polykrystalických a monokrystalických destiček bromidu stříbrného. Vaček Karel), Českosl. časop. fys., 1956, 6, № 4, 482 (чеш.); Чехосл. физ. ж., 1956, 6, № 4, 406

Проведено микроскопич. исследование характера поверхности поликристаллич. образцов AgBr, полученных по описанному ранее способу (РЖХим, 1953, 4329; 1954, 16069). Обнаружена макромозаика (размер блоков 0,15—0,30 *мм*), ориентация кристаллов (К) в блоках вдоль определенных направлений и спиральный рост более крупных К при рекристаллизации. Аналогичная, однако очень нечеткая картина наблюдалась для монокристаллов AgBr, выращенных из расплава. Предполагается, что ориентация К обусловлена внутренним давлением, возникающим при быстром охлаждении. Спиральный рост свидетельствует об аналогии в механизме роста ионных К при рекристаллизации и при кристаллизации из р-ра.

В. Свиридов

22198. Изучение явлений полигонизации и их практическое применение. Тальбо (Étude des phénomènes de polygonisation et leurs applications pratiques. Talbot Jean), Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 509—518 (франц.; рез. англ., исп.)

Обзор. Библ. 18 назв. А. Урусовская

22199 К. Труды совещания по твердым диэлектрикам. Томск, сент. 1955 г. (Изв. Томского политехн. ин-та, 91). Томск, 1956, 454 стр., илл., 35 руб.

См. также: Рентгеновские исслед. 22247, 22319, 22323, 22603, 22606, 22611, 22678, 22722, 23540; 6993Бх. Электронографич. исслед. 23973. Фазовые превращения, полиморфизм 22321, 22324, 22326, 25069. Термодинамика кристаллов 22243, 22246, 22621, 23237. Магнитные св-ва кристаллов 23935. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 21979, 21998, 22001. Рост кристаллов 22278, 22280, 22318, 22429, 22500, 22605. Природа хим. связи в кристаллах 22033. Приборы и оборудование 23597—23602, 23614. Стохастический метод и структура белков 21824. Полупроводники как катализаторы 22432, 22441

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

22200. **О функции радиального распределения жидкостей. Хироикэ** (流體の二體分布函數について. 廣池和夫), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 93, 64—78 (япон.; рез. англ.)

Радиальные функции распределения некоторых теорий жидкости (РЖХим, 1955, 48423; Born M., Green H. S., Proc. Roy. Soc., 1946, **A188**, 10; Green H. S., Proc. Roy. Soc., 1947, **A189**, 103; Rodriquez A. E., Proc. Roy. Soc., 1949, **A196**, 73) исследованы с целью вывода из них соотношения $\partial(P/T)/\partial\tau = \partial(E/T^2)/\partial V$, где все величины имеют среднее значение. Показано, что это соотношение удовлетворяется только в теории Борна — Грина для классич. жидкости. Предложена несколько улучшенная форма теории Борна — Грина, из которой следует это же соотношение. А. Алмазов

22201. **Изучение «идеальной жидкости». Коцука, Хамамура** (Studies on «the ideal liquid». Kotsuka Takichi, Hamamura Jasuji. Кёто когэй сэн «и дайгаку сэн» и гакубу гакудзюцу хококу Bull. Fac. Text. Fibers Kyoto Univ. Industr. Arts and Text. Fibres, 1956, **1**, № 3, 109—112 (англ.)

«Идеальной жидкостью» названа жидкость, молекулы которой не образуют ассоциаций, и коэфф. трения которой постоянен при любой т-ре. Молекулы такой жидкости являются кинетич. единицами; ее энергия зависит только от энергии сцепления и т-ры. Бензол наиболее близок по своим свойствам к идеальной жидкости. Для идеальной жидкости справедливы следующие закономерности: 1) коэфф. распределения энергии K, определяемый как отношение энергии (*дж/моль*), необходимой для повышения т-ры жидкости, к изменению мол. поверхностной энергии при этом нагревании, постоянен; 2) $H = K S_0$, где H — мол. теплота испарения и S_0 — мол. поверхностная энергия в точке кипения, 3) $C_p = \kappa/\rho^2$, где c_p — уд. теплоемкость при постоянном давлении, ρ — плотность, k — постоянная. Для бензола $K = 1{,}302$, если ρ в *г/см* и C_p в *дж/г*. Величина K для бензола не постоянна. А. Алмазов

22202. **Графический метод определения коэффициента вязкости ньютоновских жидкостей на вискозиметре с колеблющимся цилиндром. Ибрагим, Кабиль** (Or graphical method for determining the coefficient of viscosity of Neuronian liquids using an oscillating cylinder viscometer. Ibrahim Ali Or. K., Kabiel Abdel Monem J.), J. angew. Math. und Phys., 1956, **7**, № 4, 343—345 (англ.; рез. нем.)

Основываясь на предложенном ранее (РЖХим, 1956, 7248) ур-нии, авторы показывают, что график величины $(\theta_0/\varphi_0)^{-2}$ в зависимости от $[(I\omega^2 - \tau)/\omega]^2$ является прямой, что позволяет, экстраполируя эксперим. данные, оценивать коэфф. вязкости. Результаты удовлетворительно согласуются с данными, полученными другими методами. А. Алмазов

22203. **Соотношение между вязкостью и теплоемкостью простых жидкостей. Ванье, Пируэ** (Une relation entre la viscosité et la chaleur spécifique des liquides simples. Wannier G. H., Piroué P. A.), Helv. phys. acta, 1956, **29**, № 3, 221—224 (франц.)

Пользуясь ур-ниями Максвелла $\pi_{ik} = 2\mu\sigma_{ik} - (1/\tau)\,\pi_{ik}$ (где π_{ik} — тензор напряжений, σ_{ik} — тензор деформаций, μ — модуль упругости, τ — время релаксации, численно равное η/μ; η — вязкость), авторы выводят выражение для средней потенциальной энергии $U = (1/2)\,kT\,/\,(1 + 1\,/\,\omega^2\tau^2)$, где ω — частота осциллятора. Это ур-ние позволяет связать между собой C_v и η. Пользуясь теорией Дебая для интегрирования частот, минимальным из возможных значений μ и ур-нием $\tau = (\eta - \eta')\,/\,\mu$ (где η' — кинетич. составляющая η, вычисляемая по ф-ле, действительной для идеальных газов), авторы нашли теоретич. значения C_v для Hg при т-рах от 233 до 473°. Совпадение с эксперим. данными хорошее, за исключением области вблизи т-ры плавления. Б. Анваер

22204. **Скрытая теплота испарения жидкого He^4 и жидкого He^3. Трикха, Нанда** (Latent heat of evaporation of liquid He^4 and liquid He^3. Trikha S. K., Nanda V. S.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1955, **A21**, № 6, 363—367 (англ.)

С помощью ур-ния Клапейрона — Клаузиуса и эксперим. данных по упругости пара и объемам пара и жидкости вычислены теплоты испарения He^3 в интервале 0—2,5° K. Имеется заметное расхождение ниже 1°K с аналогичными вычислениями (Abraham B. M. и др. Phys. Rev., 1950, **80**, 366—371), несмотря на то, что используемые эксперим. данные одни и те же. Авторы использовали предложенное ранее ур-ние (РЖФиз, 1956, 6722). Ур-ние Абрагама и др. для упругости пара приводит к ненулевому значению энтропии He^3 при 0°, что до сих пор являлось одним из оснований предполагать наличие у He^3 фазового перехода ниже 1° K. Ур-ние Хена и Лондона, напротив, не приводит к появлению остаточной энтропии при 0° K. Таким образом, эксперимент по определению теплоты испарения He^3, который дал бы возможность выбора между этими двумя ур-ниями, одновременно имел бы существенное значение для решения вопроса о существовании предполагаемого перехода. Для проверки надежности расчета теплоты испарения He^3 были таким же образом вычислены теплоты испарения He^4. Результаты Кеезома для He^4 удовлетворительно согласуются с вычислениями. Теплоты испарения He^4 и He^3 при 0 равны 3,56 и 1,75 *кал/г* соответственно. По разности теплот испарения He^3 и He^4 при 0° оценено отношение между эффективной и действительной массами атома He^3 ($m^*/m = 0{,}66$). Для точной оценки необходимо учитывать влияние взаимодействия. Н. Воронель

22205. **Скорость и поглощение ультразвука в многоатомных газах. Грибкова С. И.,** В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 3. МОПИ, 1956, 85—94

Рассмотрена теория использования ультраакустич. интерферометра для определения скорости (v) и коэфф. поглощения (α) ультразвука. Выведена ф-ла для вычисления истинного коэфф. поглощения ультразвука (α_0), учитывающая неоднородность распределения колебаний на кварце и наличие пакета волн сложной конфигурации. Входящие в эту ф-лу параметры определены путем сравнения измерений α_0 в воздухе с литературными данными. Интерферометрически определены v (в *м/сек*, первое число) и $\alpha_0\lambda^2$ (в *см*, второе число, λ — длина волны) при различных т-рах (в °K, число в скобках) для ультразвука частотой 575 *кгц*: в парах диметилового эфира 246; —; (298), метилэтилового эфира; 215; $4{,}20 \cdot 10^{-5}$ (294,5); метилпропилового эфира 195,5; $3{,}43 \cdot 10^{-5}$; (295); диэтилового эфира 197,8; $3{,}43 \cdot 10^{-5}$ ($T = 296{,}5$); этилпропилового эфира 179; $2{,}84 \cdot 10^{-5}$; ($T = 295$). Измеренные значения α_0 близки к вычисленным по ф-ле Стокса — Кирхгоффа. Дисперсии и аномального поглощения звука в диапазоне частот 10^{-6}—10^7 *гц* не обнаружено. Б. Кудрявцев

22206. **О движении молекул в газе. Кристов** (Über die Wanderung der Moleküle in einem Gase. I. Christov Chr.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1956, 6, № 2, 325—336 (нем.; рез. русс.)

Считая молекулы газа упругими шариками, автор исследует вероятность $W(t, \boldsymbol{r}, \boldsymbol{u}, \boldsymbol{v})\,d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{v}$ того, что молекула газа, обладающая в начальный момент данной скоростью $\boldsymbol{u}$, после протекания данного времени t

проходит путь между r и $r + dr$, а ее скорость принимает значение между v и $v + dv$. Поведение функции W описывается, как показано методами теории случайных процессов, интегральным ур-нием. Полученное итерационное разложение, а также дифференциальные ур-ния, описывают свойства W. А. Алмазов

22207. Самодиффузия в жидком галлии. Пти, Нахтриб (Self-diffusion in liquid gallium. Petit Jean, Nachtrieb Norman H.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1027—1028 (англ.)

На аппаратуре, сходной с описанной ранее (РЖХим, 1956, 71062), измерен коэфф. самодиффузии D жидкого галлия. При атмосферном давлении и т-рах 30—98° $D = 1{,}07 \cdot 10^{-4} \exp(-1122 / RT)$ *см² сек⁻¹*. При 30° влияние давления на скорость самодиффузии описывается ур-нием $\lg D = -4{,}7793 - 9{,}529 \cdot 10^{-6} P$ *кг / см²*. Изотермы при 30° имеют вид $\lg D = 1{,}332\, T\,(\text{пл.}) / T - 6{,}104$, где T (пл.) / T — приведенная т-ра. Объем активации при 30° равен 0,55 *см³ г-атом⁻¹*. Несмотря на то, что радиус Стокса — Эйнштейна удовлетворительно совпадает с ионным радиусом Ga^{+3}, температурные коэфф. вязкости и диффузии несколько различны. Е. Б.

22208. О поглощении ультразвуковых волн конечной амплитуды в жидкостях. Зарембо Л. К., Красильников В. А., Шкловская-Корди В. В. Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 4, 731—734

С целью выяснения причины зависимости коэфф. поглощения α ультразвука в жидкостях от интенсивности (Fox F. E. Nuovo cimento, 1951, **7**, Ser. IX, Suppl, N 2, 198), исследовалось поглощение волн конечной амплитуды с основными частотами ниже 4 *мгц*. Установлено, что увеличение α на два порядка при интенсивностях ~ 4 *вт/см²* по сравнению с α, определенными при малых амплитудах, наблюдается в этиловом, метиловом спиртах и толуоле, несколько меньшее — в дистиллированной воде и незначительное — в вязких жидкостях: трансформаторном масле и глицерине. Для уксусной и муравьиной к-т при интенсивностях ~ 1 *вт/см²* α хорошо согласуются с прежними измерениями (Бажулин П. А. Ж. эксперим. и теор. физики, 1938, **8**, № 4, 457). Для определения влияния кавитации проводились измерения поглощения при повышенном статическом давлении; разницы между поглощением в метиловом спирте при избыточном давлении 15 *кг/см²* и без избыточного давления не обнаружено, а в водопроводной воде эта разница лежит в пределах ошибок измерений, так что значительное увеличение поглощения, по-видимому, неопределяется развитой кавитацией. Отмечается качественное выполнение следующих закономерностей теории Фокса и Уоллесса, связывающих поглощение волн конечной амплитуды с искажением формы волны в процессе распространения и с появлением в связи с этим гармоник: 1) относительное увеличение α пропорционально акустич. давлению, 2) для жидкостей, имеющих небольшие α_0, относительное увеличение α больше, чем в жидкостях с большими α_0. Авторы приходят к выводу, что увеличение α не может быть полностью отнесено к искажению формы волны; может быть существенным вклад за счет акустич. течений. Средняя интенсивность измерялась тепловым методом (ошибка $< 20\%$) на частоте 1,5 *Мгц*. А. Алмазов

22209. Второй вириальный коэффициент газов и смесей. Часть I. Смеси двуокись углерода + гелий. Котрелл, Гамильтон (The second virial coefficient of gases and mixtures. Part I. Carbon dioxide + helium mixtures. Cottrell T. L., Hamilton R. A.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 2, 156—160 (англ.)

Описан прибор для измерений 2-го вириального коэфф. B газов, паров и смесей при давл. < 1 *атм* с точностью ± 5 *см³/моль*. Он отличается от обычного «аппарата Бойля» тем, что исследуемый газ не находится в контакте с ртутью. На этом приборе измерены значения B для CO_2 при 30 и 60° и малых давлениях; результаты совпадают с полученными другими авторами при более высоких давлениях. Измерены B' эквимолярной смеси $CO_2 + He$ при 30, 60 и 90° (12 измерений при каждой т-ре) и из ф-лы $B' = B_1 x_1^2 + 2B_{12} x_1 x_2 + B_2 x_2^2$ вычислены B_{12}: $21{,}6 \pm 3{,}4$ (30°), $24{,}6 \pm 3{,}0$ (60°), $22{,}6 \pm 6{,}8$ (90°); значения B_1 (для CO_2) и B_2 (для He) взяты из литературы. В. Урбах

22210. Новый метод определения второго вириального коэффициента газа. Аштон, Гуггенхейм (A new method for determining the second virial coefficient of a gas. Ashton H. M., Guggenheim E. A.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 6, 693—694 (англ.)

Указывается на формальную аналогию разложения $(n^2 - 1)\, V/(n^2 + 2) = P^0(1 + \beta/V + \gamma/V^2 + \ldots)$ (РЖХим, 1956, 25025, 25026), (где n — показатель преломления, V — молярный объем, P^0 — не зависит, а $\alpha, \beta, \gamma \ldots$ зависят от т-ры) вириальному разложению $PV = RT(1 + B/V + C/V^2 + \ldots)$, где $B, C \ldots$ зависят от т-ры. Сопоставление этих разложений при пренебрежении членами порядка V^{-2} и выше при некоторых дополнительных предположениях дает ф-лу $(n^2 - 1)\, RT/(n^2 + 2)\, P = P^0(1 - Bp/RT)$ (1), которая дает возможность определять B по известным n и P. Измерения для этилена (от 26 до 63°) и неопентана (25 и 70°) и последующие расчеты по ф-ле (1) удовлетворительно согласуются с литературными данными. В. Цукерман

22211. Рентгенографическое изучение стеклообразной окиси теллура. Брейди (X-ray study of tellurium oxide glass. Brady G. W.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 477 (англ.)

Получена кривая распределения электронной плотности для стеклообразного TeO_2, 2 максимума которой при $r_1 \approx 1{,}95$ и $r_2 \approx 2{,}55$ А примерно соответствуют межатомным расстояниям Te-O кристаллич. TeO_2 (расстояниям 2,05 2,07, 2,12 и 2,20 А для 1-го максимума и 2,68 и 2,79 А для 2-го при октаэдрич. окружении иона Te ионами O). По площади этих максимумов определено число соседей, оказавшееся равным 3,8 и 2,3 соответственно, что близко к 4 и 2 в кристаллич. фазе. После $r = 3$ А электронная плотность резко возрастает, давая 2 перекрывающихся максимума при $r \approx 3{,}8$ и 4,6 А, что интерпретируется как расстояния между тяжелыми ионами Te—Te. Для доказательства реальности максимумов r_1 и r_2 кривая интенсивности обрывалась при различных значениях $4\pi \sin \vartheta/\lambda$, равных 12,1, 9,7 и 8,3 (2ϑ — угол рассеяния, λ — длина волны) с применением и без применения искусств. температурного фактора. Площадь максимумов изменялась всего на 4%, что не превышает ошибок эксперимента. Максимумы при $r < 1{,}5$ А считаются ложными, возникающими из-за неточности определения кривой интенсивности при больших значениях $4\pi \sin \vartheta/\lambda$; этим же вызвано, по-видимому, некоторое увеличение площади максимума при $r_2 \approx 2{,}55$ А. Делается вывод о сохранении ближнего порядка кристаллич. TeO_2 в стеклообразном состоянии. Е. Порай-Кошиц

См. также: Термодинамика 21894, 22232, 22269, 22273, 22241, 22242, 22244—22246, 22249, 23881. Межмол. взаимодействие 21945, 21947, 21948, 22295. Строение и физ. характеристики 21826, 22248, 22269, 22320, 22339, 22355, 22531, 22630

ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

22212. Искусственная радиоактивность и физика. Фриш (La radioactivité artificielle et la physique. Frisch O. R.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 10, 748—753 (франц.)

Обзор. Г. Соколик

22213. Относительно масс устойчивых изотопов Zn. Керр, Айзнор, Дакуэрт (Concerning the masser of the stable zink isotopes. Kerr John T., Isenor Neil R., Duckworth Henry E.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 11, 840—843 (англ.)

Рассматриваются разности масс различных изотопов средних ядер и указывается на давно известные расхождения разностей масс изотопов Ni, Cu и Zn, полученных из масс-спектрометрич. данных и из ядерных р-ций и распадов (РЖХим, 1956, 49758). Проведены новые измерения масс дублетов O_2^{16}— $^1/_2$ Zn^{64}, $^1/_2Xe^{132}$—Zn^{66}, $^1/_2Xe^{134}$ — Zn^{67} и $^1/_2Xe^{136}$ — Zn^{68} с изотопами Zn для выяснения этих расхождений. Получены следующие результаты: 25,45 ± 0,15; 25,61 ± 0,15; 25,25 ± ± 0,20; 27,20 ± 0,20. Первый дублет дает массу Zn^{64} (63,94909 ± 15). Массы других изотопов определены при использовании данных Халстеда (Halsted R. E., Phys. Rev., 1952, 88, 666) об изотопах Xe. Новые значения масс: Zn^{66} 65,94737 ± 15; Zn^{67} 66,94857 ± 20; Zn^{68} 67,94740 ± 20. При использовании новых значений масс расхождения уменьшаются. В. К.

22214. К точному измерению констант радиоактивных элементов. Прецизионные измерения периода полураспада. Тобелан (Contribution à l'étalonnage des radioéléments. Mesures précises de périodes radioactives. Tobailem Jacques), Ann. phys., 1955, **10**, sept.-oct., 783—829 (франц.)

Подробно описан метод измерения $T_{1/2}$ при помощи двух включенных навстречу друг другу ионизационных камер и электрометрич. усилителя, собранного на лампе VX 32B. Для $T_{1/2}$ некоторых в-в найдены следующие значения: Co^{60} 5,27 ± 0,07 года, Em^{222} 3,825 ± ± 0,005 дня, Ac^{227} 21,6 ± 0,4 года, Zn^{65} 245,0 ±0,8 дня, Fe^{59} 45,0 ± 0,2 дня, Ga^{67} 77,9 ± 0,3 часа, Au^{198} 2,686 ± ± 0,005 часа, Na^{24} 14,90 ± 0,05 часа, Cu^{64} 12,80 ± 0,03 часа, Tl^{204} 4,26 ± 0,06 года, Pb^{212} (ThB) 10,643 ± 0,012 часа, Pb^{210} (RaD) 19,40 ± 0,35 года. Л. Г.

22215. Новый изотоп Hf(Hf-183). Гатти, Флегенхеймер (Ein neues Hf-Isotop (Hf-183). Gatti O. O., Flegenheimer J.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 8, 679 (нем.)

При облучении W и его соединений быстрыми нейтронами получен изотоп Hf с $T_{1/2}$ 64 ± 3 мин. и максим. энергией β-излучения ∼1,4 *Мэв*. Имеется γ-излучение с общей энергией ∼0,8 *Мэв* на одну β-частицу. На основании теоретич. соображений новому изотопу Hf приписан массовый номер 183. Для хим. выделения Hf облученный W растворялся в HNO_3 в присутствии HF. После добавления носителей Ta и Zr осаждался $BaZrF_6$. Осадок растворялся в $HNO_3 + H_3BO_3$, добавлялись носители Ta и W и вновь осаждался $BaZrF_6$. Переосаждение повторялось дважды. Облученный вольфрамат натрия растворялся в воде, добавлялся носитель Zr и осаждалась гидроокись Zr. Дальнейшая очистка, как для металлич. W. Во фракции Ta обнаружены активности с $T_{1/2}$ 10—40 мин. и 1 час. Первая из них, по-видимому, отвечает Ta^{186}. В. Левин

22216. Периоды полураспада спонтанного и α-распада Pu^{242}. Мек, Даймонд, Студьер, Филдс, Херш, Стивенс, Барнс, Гендерсон, Хёйзенга (Alpha and spontaneous fission half-lives of plutonium- 242. Mech J. F., Diamond H., Studier M. H., Fields P. R., Hirsch A., Stevens C. M., Barnes R. F., Henderson D. J., Huizenga J. R.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 2, 340—341 (англ.)

В предыдущей работе (Thompson и др., Phys. Rev., 1950, **80**, 1108) $T_{1/2}$ α-распада Pu^{242} был найден равным $5 \cdot 10^5$ лет. В настоящей работе проведены более точные измерения $T_{1/2}$ α-распада Pu^{242} с помощью изучения энергий α-распада и масс-спектрографич. исследований образцов Pu, обогащенных Pu^{242}, полученным облучением Pu^{239} в реакторе. Два образца обогащенного Pu облучались нейтронами. Содержание изотопов Pu^{238}, Pu^{239}, Pu^{240}, Pu^{241}, Pu^{242}, Pu^{244} определено с помощью масс-спектрографии. $T_{1/2}$ α -распада Pu^{242} равен $(3{,}88 \pm 0{,}10) \cdot 10^5$ лет. Аналогично вычислен $T_{1/2}$α-распада Pu^{238}, равный 86±3 лет. $T_{1/2}$ спонтанного распада Pu вычисляется из отношения α-активности Pu^{242}, вычисленной с помощью анализа импульсов, к активности спонтанного деления и равен $(7{,}06 \pm 0{,}19) \cdot 10^{10}$ лет. Г. Соколик

22217. Новое определение удельной активности радия. Себаун (Une nouvelle détermination de l'activité spécifique du radium. Sebaoun Wilfrid), Ann. phys., 1956, **1**, juill.-aout, 680—718 (франц.)

Новым методом измерено число α-частиц, излучаемых 1 *г* Ra в 1 сек. Препарат Ra очищался от RaD, RaE и Po экстракцией р-ром дитизона в $CHCl_3$ и наносился в виде $RaCl_2$ на Pt-диски, герметич. покрывавшиеся затем слюдой (1,26—1,48 *мг/см²*). Число α-частиц, излучаемых полученными источниками (после установления равновесия между Ra и его короткоживущими продуктами распада), измерялось сцинтилляционным методом в спец. установке с малым телесным углом. β-Лучи отклонялись полем постоянного магнита. Весовое кол-во Ra в источнике определялось сравнением интенсивности γ-излучения с эталоном Ra. Среднее число α-частиц, излучаемых 1 *г* Ra в 1 сек., равно $3{,}62 \cdot 10^{10}$, что соответствует $T_{1/2}$ 1617 лет. В. Левин

22218. О разделении изотопов кремния методом ректификации $SiCl_4$. Орлов В. Ю., Жаворонков Н. М., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 6, 959—960

Изучалось разделение изотопов Si^{28}, Si^{29} и Si^{30} методом ректификации $SiCl_4$ в стеклянной колонне высотой 1,5 *м* и внутренним диам. 25 *мм* с насадкой из спиралей диам. 2 × 2 *мм* (проволока из нержавеющей стали диам. 0,2 *мм*) при 57±1° и атмосферном давлении. В верхней части колонны отбирались пробы $SiCl_4$, который переводился в SiF_4 и подвергался масс-спектрометрич. анализу. Найденный изотопный состав стандартных проб Si (Si^{28} 92,16 ± 0,04; Si^{29} 4,70 ± ± 0,02; Si^{30} 3,14 ± 0,02%) совпадает с ранее полученными данными (РЖХим, 1954, 35621). Через 12 суток непрерывной работы колонны обогащение *Q* (равное отношению средних изотопных отношений для поочередно измерявшихся стандартных и обогащенных проб) составило: $Q_1 = R_1(\text{ст.})/R_1(\text{пр.}) = 1{,}001 \pm 0{,}004$ и $Q_2 = R_2(\text{ст.})/R_2(\text{пр.}) = 1{,}007 \pm 0{,}002$ ($R_1 = I_{85}/I_{86}$, $R_2 = I_{85}/I_{87}$, *I* — интенсивность пучков ионов SiF_3^+ с массами 85, 86 и 87), что свидетельствует о нецелесообразности применения данного метода. В. Любимов

22219. О зависимости эффекта разделения в газовой центрифуге о противоточной циркуляции. Херц, Нанн (Zur Abhängigkeit des Trenneffektes von der Gegenstromzirkulation in der Gaszentrifuge. Hertz H. G., Nann E.), Z. Naturforsch, 1955, **10a**, № 2, 170—171 (нем.)

Продолжалось исследование разделения (P) изотопов Xe в газовой центрифуге (РЖХим, 1955, 25740). Измерялся коэфф. P $f = (n_1/n_2)_L/(n_1/n_2)_0$ где n_1 и n_2 —

конц-ии Xe^{129} и Xe^{136} в нижнем и в верхнем потоках, в зависимости от т-ры и продолжительности Р. Максимально достигнутое Р $f = 1{,}64$. При разности т-р крышек ротора $\Delta T = 5°$, $f \approx 1{,}3$ и медленно возрастал с увеличением продолжительности Р. Оптимальным при этом $\Delta T = 10$—$25°$, при этом f медленно возрастал до постоянной величины ($\sim 1{,}6$). Дальнейшее повышение ΔT характеризовалось более быстрым возрастанием f и понижением его окончательного значения. Наибольшее Р наступало через ~ 100 мин. после начала отбора газа. Полученные результаты качественно подтверждают развитую ранее теорию (Martin H., Kuhn W., Z. phys. Chem., 1940, **A189**, 219). А. Гутмахер

22220. О химическом разделении двух изомеров Br^{80} Пейшоту-Кабрал (Nota àcerca da separação quimica do par de isómeros do Br^{80}. Peixoto Cabral J. M.), Tecnica, 1956, **31**, № 259, 281—285 (порт.)

Для разделения изомеров Br^{80} использована диссоциация комплекса $ReBr_6$ (с радиоактивным Br), происходящая под влиянием электронов конверсии. Комплекс отделялся от свободного бромида осаждением р-ром Cs_2CO_3. Качественно установлено отделение Br^{80} (4,4 часа) от Br^{80} (18 мин.). В. Левин

22221. Приготовление меченных тритием органических соединений с использованием энергии отдачи тритонов. Роуленд, Волфганг (Tritium-recoil labeling of organic compounds. Rowland F. S., Wolfgang Richard), Nucleonics, 1956, **14**, № 8, 58—61 (англ.)

Рассмотрены основные особенности метода приготовления меченных Т органич. соединений, основанного на обмене атомов Н в молекуле на атомы Т в процессе столкновений горячих атомов Т, образующихся по р-ции Li^6 $(n, \alpha)T$, с молекулами органич. в-ва. Приведена сводка эксперим. данных по приготовлению ряда меченных Т органич. соединений этим методом. В. Левин

22222. Образование 5,6-бензантрацена-C^{14} и 5,6-бензакридина-C^{14} при нейтронном облучении 5,6-бензакридина. Мюксар (Formation de 5.6-benzanthracéne-^{14}C et de 5.6-benzacridine-^{14}C par irradiation neutronique de 5.6-benzacridine. Muxart Roland), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 20, 2457—2458 (франц.)

Облучением медленными нейтронами 5,6-бензакридина получены 5,6-бензантрацен (I) и 5,6-бензакридин (II), меченные C^{14}. Соотношение активностей $II : I = 19 : 1$, что близко к соотношению 17 : 1, вытекающему из теоретич. соображений (РЖХим, 1956, 74317), согласно которым атом C^{14}, образующийся по р-ции $N^{14}(n, p)$, покидает молекулу и, потеряв большую часть своей энергии путем столкновений, с равной вероятностью вытесняет атом N или любой атом C в молекуле **II**. В. Левин

22223. Электроосаждение америция. Го (Americium electrodeposition. Ko Roy), Nucleonics, 1956, **14**, № 7, 74 (англ.)

С использованием Am^{241} изучено электроосаждение гидроокиси Am на катоде в виде тонких пленок с хорошим сцеплением. Am количественно осаждается из р-ра 0,20 *M* HCOOH и 0,15 *M* $HCOONH_4$, содержащего 0,01—5,32 *мкг* Am. Катодная плотность тока 50—65 *ма/см²*, время 1—2 часа. Материал катодов — нержавеющая сталь, Pt или Cu. Осаждение гидроокиси Am на катоде объясняется подщелачиванием р-ра в процессе электролиза. Описанный метод осаждения тонких сцепляющихся пленок пригоден для любого металла, имеющего малорастворимую гидроокись, который не может быть осажден из водн. р-ра в виде металла, в частности для получения редкоземельных и актинидных элементов. З. Соловьева

22224. Обнаружение и измерение активности радиоактивных элементов. Гринберг (Détection et mesure des radioéléments. Grinberg B.), Onde électr., 1955, **35**, № 343, 903—910 (франц.; рез. англ.)

Обзор. Г. Соколик

22225. Изучение короткоживущих активностей Ag^{108}, Ag^{110} и In^{116} с помощью движущейся бесконечной ленты. Джоши, Тхосар (Conveyor belt method for studying short-lived activities: Ag^{108}, Ag^{110} and In^{116}. Joshi M. C., Thosar B. V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A43**, № 5, 255—264 (англ.)

Описан метод изучения короткоживущих активностей (от 1 сек. до нескольких минут), в котором активируемое в-во распределяется равномерно вдоль движущейся бесконечной ленты. Источник нейтронов и регистрирующая аппаратура (торцевой счетчик и люминесцентный спектрометр) размещаются на противоположных концах ленты. С помощью описанного метода проведены исследования активностей Ag^{108}, Ag^{110} и In^{116}. О. Брилль

22226. Одновременное определение компонентов радиохимических смесей. Блум (Simultaneous determination of radiochemical mixtures. Blum Alvin S.), Nucleonics, 1956, **14**, № 7, 64—65 (англ.)

Описан метод определения уд. активностей K^{42} и Na^{24} в смеси по величинам суммарных активностей двух биологич. проб и содержанию в них элементов K и Na. В организм вводятся препараты K^{42} и Na^{24}; после установления равновесия отбираются пробы из различных органов, содержания Na и K в которых различны, напр., пробы плазмы и мочи. Производится хим. анализ проб на Na и K (спектроскопически) и определяются их суммарные активности. При этом уд. активности K и Na (соответственно S_k и S_n) будут равны: $S_k = (C\,Na_p - P\,Na_c)/(K_c\,Na_p - K_pNa_c)$ и $S_n = (PK_c - CK_p)/(K_cNa_p - K_pNa_c)$, где C и P — суммарные активности мочи и плазмы, Na_p и K_p — содержания Na и K в плазме, а Na_c и K_c — в моче. В. Левин

22227. Сцинтиллирующие гели. Фант (Scintillating gels. Funt B. Lionel), Nucleonics, 1956, **14**, № 8, 83—84 (англ.)

Описано применение сцинтилляторов в виде гелей (Г). К р-ру жидкого сцинтиллятора (*n*-дифенилбензол и 1,4-*бис*-2-(5-фенилоксазолил)-бензол в ксилоле или фенилдифенилилоксадиазол в ксилоле или толуоле) добавляется стеарат Al; при нагревании полученного колл. р-ра до $\sim 70°$ образуется Г. Г прозрачны и бесцветны; их вязкость меняется в широких пределах. Оптимальная конц-ия стеарата Al 2—7 вес.%. Радиоактивное в-во стабилизуется в виде суспензии или эмульсии в Г. Метод рекомендуется для измерений α-излучения, излучения C^{14}, S^{35}, T. В. Левин

22228. Опыт из 2^4 операций в четырех сериях по восьми. Исследование очистки от радиоактивного загрязнения. Барнетт, Мид (A 2^4 factorial experiment in four blocks of eight: a study in radioactive decontamination. Barnett Martin K., Mead Frank C., Jr.), Appl. Statist., 1956, **5**, № 2, 122—131 (англ.)

Исследована очистка жидких лабор. отходов, содержащих радий, торий, актиний и продукты их распада. Очистка производилась добавлением р-ров $BaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$ и угольной суспензии. В серии опытов изменялись 4 фактора: кол-ва добавленных Ba, сульфата и угля и конечный pH р-ра. Для каждого фактора было взято два значения. Проведены две серии опытов с различными сочетаниями этих значений (всего 32 опыта). Производились измерения α- и β-активностей р-ров до и после очистки. Результаты опытов подвергнуты статистич. анализу, который позволил сделать определенные выводы о влиянии указанных факторов на степень очистки. В. Левин

22229. О возможности применения комплексов с этилендиаминтетрауксусной кислотой в реакциях Сциларда — Чалмерса. I. Комплексы кальция и ртути. Бруно, Беллуко (Sulla possibilità di impiego dei complessi con l'acido etilendiamminotetracetico in reazioni di Szilard-Chalmers. Nota I. Complessi con calcio e con mercurio. Bruno Maria, Bellucо Umberto), Ricerca scient., 1956, **26**, № 7, 2085—2089 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Исследована возможность использования комплексов Ca и Hg с этилендиаминтетрауксусной к-той в р-циях Сцилларда — Чалмерса. Измерения изотопного обмена в р-рах между этими комплексами и ионами соответствующих металлов, меченными радиоизотопами, показали непригодность этих комплексов для р-ций Сцилларда — Чалмерса. В. Левин

22230. Радиография с помощью Tu^{170} и Xe^{133}. Мейнорд, Айрленд (Radiography with thylium 170 and xenon 133. Mayneord W. V., Ireland H. J. D.), Brit. J. Radiol., 1956, **29**, № 341, 277—285 (англ.)

Описываются источники Tu^{170} и Xe^{133}, специально приспособленные для радиографич. исследований. Tu^{170} получался облучением окиси Tu_2O_3 в потоке нейтронов с интенсивностью, равной $2{,}5\cdot 10^{13}$ — $4{,}5\cdot 10^{13}$ *нейтрон / см² сек*. При этом удается получить уд. активности 15—60 *кюри / г*. Первичное γ-излучение Tu^{170} имеет энергию 85,1 *кэв*, вторичное рентгеновское излучение состоит из непрерывного спектра тормозного излучения и линий Yb с энергиями 52 и 59,4 *кэв*. Выделен Xe^{133} с $T_{1/2}$ 5,27 дня. Спектр Xe^{133} содержит излучения: K_α- и K_β-Cs ($E_\alpha = 31$ *кэв* и $E_\beta = 35$ *кэв*). Приведена схема распада Xe^{133}. Р. Ф.

См. также: Получение 21917, 23703. Радиоактивн. св-ва 21899—21908, 21911, 21912, 21916. Изотопные эффекты 21928, 21931, 21933, 22404, 22014, 22022, 22107. Изотопный обмен 22379—22382, 22405, 22436, 22659, 22660. Измерение активности 23576, 23673. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций 22422, 22437, 22440, 22446, 22453, 22550—22552, 22657, 22788, 22789, 23208; в физ. процессах 22113, 22114, 22479; **в** биохимии 6879—6883Бх, 6890Бх, 6915Бх, 6969Бх, 6970Бх, 6976Бх, 7098Бх, 7105Бх, 7114Бх, 7115Бх, 7117Бх, 7144Бх, 7152—7155Бх, 7267Бх, 7268Бх, 7304Бх, 7318Бх, 7352Бх, 7410Бх, 7427Бх, 7445Бх, 7451Бх, 7510Бх, 7523Бх, 7529Бх, 7531Бх, 7539Бх, 7544Бх, 7549Бх, 7550Бх, 7566Бх, 7570Бх, 7573Бх, 7590Бх, 7624Бх, 7681Бх, 7742Бх, 7790Бх, 7791Бх, 7801Бх, 7881Бх, 7883Бх; в пром-сти 23692, 24240, 24290, 24457, 25542; в аналит. химии 23351, 23379—23381, 23443, 23497, 23514. Хим. технол. вопросы ядерной техники 23699, 23700. Изотопы в геохимии 22664, 22668, 22670—22672, 22727. Др. вопр. 22601, 21910, 25421

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

22231. О свойстве интегралов системы дифференциальных уравнений термодинамики необратимых процессов. Попов, Димитров, Дочев (Sur une propriété des intégrales d'un système d'équations différentielles de la thermodynamique des processus irréversibles. Popoff Kyrille, Dimitroff Emmanuel, Dotcheff Kyrille), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 21, 1361—1363 (франц.)

Посредством применения матричного исчисления доказана симметрия коэффициентов решений системы дифференциальных ур-ний, фигурирующих в работах Попова (C. r. Acad. sci., 1952, **235**, 648; РЖХим, 1956, 3363, 3364, 71101, 71099, 71100). Л. Филиппов

22232. Термодинамика. Смит, Беннетт (Thermodynamics. Smith J. M., Bennett C. O.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, part II, 676—684 (англ.)

Обзор работ по термодинамике, опубликованных в 1955 г., включая работы 1954 г., которые не вошли в предыдущий обзор (РЖХим, 1955, 45439). Обзор состоит из четырех разделов: общий (библ. 18 назв.); работы по термодинамич. свойствам (библ. 55 назв.); фазовым равновесиям (библ. 100 назв.) и хим. равновесиям (библ. 33 назв.). Б. Анваер

22233. Данные для расчета процесса. Первая стадия расчета процесса. Часть III. Физические свойства простых компонент. Джонсон, Хуан Чжэнь-жун, Барри, Кемп, Лавернь. Часть IV. Физические свойства растворов. Джонсон, Хуан Чжэнь-жун. Часть V. Данные по равновесию жидкость — пар. Джонсон, Хуан Чжэнь-жун, Барри, Михеллепис. Часть VI. Равновесие жидкость — пар и данные по растворимости газов. Джонсон, Хуан Чжэнь-жун, Барри (Process design data. First steps in process design. Part III. Physical properties of single components. Johnson A. I., Huang Chen-Jung, Barry T. W., Kemp J. D., Lavergne E. A. L. Part. IV. Physical properties of solutions. Johnson A. I. Huang Chen-Jung. Part. V. Vapor — liquid equilibrium data. Johnson A. I., Huang Chen-Jung, Barry T. W., Michellepis C. Part. VI. Liquid — liquid equilibrium and gas solubility data. Johnson A. I., Huang Chen-Jung, Barry T. W.), Chem. in Canada, 1954, **6**, № 8, 23—29; № 10, 38—41; 1955, **7**, № 1, 27—32, № 9, 39—42 (англ.)

Дан обзор способов изображения эксперим. данных по равновесию жидкость — жидкость и по растворимости газов. Предложены номограммы для изображения величин, характеризующих ноды и кривые растворимости в тройной жидкостной системе с расслаиванием, а также номограммы для определения растворимости слабо и хорошо растворимых газов в воде. Часть II см. РЖХим, 1956, 46303. М. Жихарев

22234. Замечания по поводу статей М. Х. Карапетьянца. Капустинский А. Ф., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 6, 1125—1126

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 3241. О. Г.

22235. Ответ на «Замечания» А. Ф. Капустинского. Карапетьянц М. Х., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 7, 1326—1327

Дискуссионная статья. См. пред. реф. О. Г.

22236. К ответу на «Замечания» [1] по поводу статей М. Х. Карапетьянца [2, 3.] Капустинский А. Ф., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 9, 1720—1721

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1954, 29303; 1956, 3241; 1957, 22234, 22235

22237. Ответ на письмо А. Ф. Капустинского [1]. Карапетьянц М. Х., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 11, 2090—2095

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1953, 6151; 1954 19578, 1956, 3241, 28436, 46308; 1957, 22234—22236. В. С.

22238. О расчетном методе М. Х. Карапетьянца. Кобозев Н. И., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 2, 464—465

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 31897, 38952; 1957, 22234—22237. В. С.

22239. О соотношениях между теплотами образования. Капустинский А. Ф., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 6, 1410—1412

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 38952, 46308; 1957, 329, 22234, 22236, 22237.

22240. Термохимия процесса сгорания смеси топлив в двигателях внутреннего сгорания при окислении

смесью окислителей. Голдаев И. П., Тр. Харьковск. авиац. ин-та, 1955, вып. 16, 37—53

Приводится упрощенный метод расчета числа атомов условных топливных смесей и смесей окислителей, стехиометрич. ур-ний сгорания, теоретически необходимого кол-ва окислителя, кол-во продуктов сгорания, теплотворной способности топливных смесей.

Б. Энглин

22241. **Исследовательская тема № 44 Американского нефтяного института. Данные по углеводородам и родственным соединениям. Физические и термодинамические данные. Россини, Лайман** (API research project 44-Data on hydrocarbons and related compounds. Physical and thermodynamic data. Rossini Frederick D., Lyman Arthur L.), Proc. Amer. Petrol. Inst., 1954, Sec. 6, **34**, 67—95 (англ.)

Краткий отчет о работе, начатой в 1942 г. и посвященной сбору, вычислению и корреляции данных по физ., термодинамич. и спектроскопич. свойствам углеводородов и родственных в-в.

Б. Анваер

22242. **О зависимости теплопроводности водяного пара от температуры. Варгафтик Н. Б., Смирнова Е. В.**, Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 6, 1251—1261

Для выяснения причины расхождения между данными по теплопроводности λ водяного пара (ВП), полученными методом нагретой нити (Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. Госэнергоиздат, 1952) и результатами Кейеса и Санделя (Keyes F., Sandell D., Trans. ASME, 1950, **72**, 6, 767), определявших λ ВП методом коаксиальных цилиндров, авторами измерена λ ВП и N_2 обоими упомянутыми методами. Найденные эксперим. значения приведены в таблицах. Графически показано хорошее согласие между результатами, полученными обоими методами. Установлено, что Кейс и Сандель получили заниженные значения λ ВП вследствие использования при тарировке прибора заниженных данных по λN_2. Пересчитанные авторами эксперим. результаты Кейса и Санделя по наиболее достоверным значениям λN_2 хорошо согласуются с измерениями методом нагретой нити.

Г. Бабкин

22243. **Теплоемкость нормального и сверхпроводящего ванадия. Корак, Гудман, Саттертуэйт, Уэкслер** (Atomic heats of normal and superconducting vanadium. Corak W. S., Goodman B. B., Satterthwaite C. B., Wexler A.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 3, 656—661 (англ.)

Измерена теплоемкость V в нормальном и сверхпроводящем состояниях при т-рах 1,1—5,03° К. Для нормального состояния зависимость теплоемкости от т-ры выражается ур-нием $c_n = \gamma T + (12/5)\pi^4 R (T/\theta)^3$, где $\gamma = (9{,}26 \pm 0{,}03)\cdot 10^{-3}$ *дж·моль*$^{-1}$·*град*$^{-2}$, $\theta = 338 \pm 5°$ К. Разность энтропий нормального и сверхпроводящего состояний $S_n - S_s$ при экстраполяции до 0°К исчезает в соответствии с 3-м законом термодинамики; определенное на основании $S_n - S_s$ значение крит. поля составляет 1310 *э*. Ниже $0{,}7\cdot T_c$ ($T_c = 5{,}03°$ К — т-ра превращения из нормального в сверхпроводящее состояние), зависимость электронной составляющей (c_{es}) атомной теплоемкости от т-ры может быть представлена ур-нием $c_{es}/\gamma T_c = 9{,}17 \exp(-1{,}50\, T_c/T)$.

Б. Анваер

22244. **Термодинамические свойства триметилгидразина и конфигурация молекул. Идентификация основной примеси и введение поправки на ее присутствие. Астон, Золки, Вуд** (The thermodynamic properties and configuration of trimethylhydrazine identification and correction for a major impurity. Aston J. G., Zolki T. P., Wood J. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 281—284 (англ.)

Определены теплоемкость $(CH_3)_2N-NHCH_3$ (I) (12—294° K) и давление пара (257—287° K) (метод см. РЖХим, 1957, 10901). Кол-во примесей в использовавшихся образцах I было оценено по отклонению кажущейся теплоемкости образцов в области «предплавления» от экстраполированных значений. Образцы содержали 2,6 мол. % примесей, в том числе 2,1 мол. % $(CH_3)_2N-NH_2$. Вводились поправки на влияние примесей. Вычислены: т-ра тройной точки 201,24 ± 0,01 °K, теплота плавления 2267,1 ± 1,5 *кал/моль*, $\lg p\,(мм) = -2614{,}506/T - 6{,}873235/\lg T + 28{,}06810$, теплота парообразования при 292,16 °K 7949 ± 7 *кал/моль*. Энтропия в состоянии идеального газа $S^0_{292.16} = 79{,}45 \pm 0{,}14$ энтр. ед. Обсуждены три возможных поворотных изомера: *транс*-форма, «внутренняя форма» и «внешняя форма». Значение энтропии, рассчитанное из спектроскопич. и электронографич. данных в предположении, что молекулы I имеют конфигурацию внешней формы (ср. обсуждение конфигурации молекул $H_2N-NHCH_3$ (Aston J. G. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1939)) и что барьер внутреннего вращения вокруг каждой из связей N—N и N—C равен 3850 ± 150 *кал/моль*, совпадает со значением, приведенным выше. С помощью экстраполяции данных по теплоемкости для жидкого I $S^0_{298.16} = 56{,}34$ энтр. ед.; статистически для идеального газа $S^0_{298.16} = 80{,}00$ энтр. ед. Проведено сравнение конфигураций молекул и высоты барьеров внутреннего вращения у метилпроизводных гидразина, с одной стороны, и соответствующих алканов,— с другой.

И. Левитин

22245. **Некоторые термодинамические свойства системы бензол — 1,2-дихлорэтан. Часть II. Избыточные молярные теплоемкости. Рёйтер** (Some thermodynamic properties of the system benzene — 1,2-dichloroethane. Part II. The excess molar heat capacities. Ruiter L. H.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 11, 1467—1481 (англ.)

Измерены теплоемкости бензола, 1,2-дихлорэтана (I) и их смесей при 7,73, 20,46 и 35,66°. Из величин теплоемкости смесей вычислены значения избыточной молярной теплоемкости $\Delta C_p = {}_mC_p - x\cdot{}_2C_p - (1-x)_1C_p$, где x — мол. доля I, ${}_mC_p$ — теплоемкость смеси, ${}_1C_p$ и ${}_2C_p$ — теплоемкости компонентов. Получено удовлетворительное совпадение с величинами, вычисленными из теплот смешения. Часть I см. РЖХим, 1956, 77514.

Б. Анваер

22246. **Термодинамические свойства фторида лития. Воскресенская Н. К., Соколов В. А., Банашек Е. И., Шмидт Н. Е.**, Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, **27**, 233—238

В интервале 317—658 °K ранее описанным методом (Соколов В. А., Ж. техн. физики, 1948, **18**, 813) измерена теплоемкость кристаллич. LiF (I) (9 точек; погрешность 0,7%). Полученные данные со средней ошибкой 0,25% охвачены соотношением C_p (*кал/град моль*) $= 10{,}32 + 3{,}90\cdot 10^{-3}T - 1{,}36\cdot 10^5 T^{-2}$. В интервале 673—1410 °K ранее описанным методом (РЖХим, 1955, 23243) измерена энтальпия I и выражена ур-ниями $H_T - H_{293,16}$ (*ккал/моль*) $= 10{,}00\,T + 2{,}217\cdot 10^{-3}\cdot T^2 + 122176\cdot T^{-1} - 3539$ (твердая фаза; 0,35%) и $H_T - H_{293,16} = 32 + 15{,}175\,T$ (1128—1410 °K; жидкая фаза; 0,24%); ΔH (пл.) = 6477, ΔS (пл.) 5,78 энтр. ед. Стандартные энтальпия и энтропия равны: $H_{298,16} = 1548$ *кал/моль* и $S_{298,16} = 8{,}53$ энтр. ед. В интервале 50—1400 °K вычислены и табулированы значения C_p, H, S и Z.

М. Карапетьянц

22247. Энтальпии образования в системе медь — селен. Гаттов, Шнейдер (Die Bildungsenthalpien im System Kupfer — Selen. Gattow G., Schneider A.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **286**, № 5-6, 296—306 (нем.)

Из измерений в калориметре теплоты взаимодействия элементов в атмосфере азота определены энтальпии образования некоторых соединений меди с селеном. Литературные данные по этой системе содержат значительные расхождения. Реакционные смеси из порошков меди и селена поджигались раскаленной проволокой; при этом не происходило заметной сублимации селена. Продукты р-ции анализировались на присутствие свободного Se (кол-во которого не превышало 0,7%) и исследовались рентгенографически. Суммарная ошибка определения теплоты р-ции $< \pm 0,6\%$. Энтальпия образования ΔH(в *ккал / моль*) из гексагонального Se и порошка Cu: β-Cu_2Se — 14,17 ± 0,08; α-Cu_2Se — 13,01 ± ± 0,09; $Cu_{1,80}$ Se — 13,23 ± 0,08; CuSe — 9,45 ± 0,1; Cu_3Se_2 — 23,64 ± 0,05; $CuSe_2$ — 10,3 ± 0,25. Для сплавов, содержащих 20,0 и 25,0 ат. % Se, значения ΔH соответственно равны — 14,14 и 14,22 *ккал / моль*. На основании полученных данных построена диаграмма ΔH — состав в системе медь — селен. Вычислены энтальпии р-ций: $^1/_2$ $Cu_2Se + ^1/_2$ Se = CuSe; $\Delta H = -2,36$ *ккал/моль*. $^1/_3$ $Cu_3Se_2 + ^1/_3$ Se=CuSe; $\Delta H = -1,57$ *ккал / моль*. А. Г.

22248. Термические свойства азуленов. Ковач, Гюнтхард, Платнер (Thermische Eigenschaften von Azulenen. Kováts E., Günthard Hs. H., Plattner Pl. A.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 7, 1912—1919 (нем.)

Определены теплоты сгорания азулена (**I**) и гвайазулена (**II**): 9862,3 ± 6 и 10 279,2 ± 4,6 *кал / г*. По результатам измерений вычислены стандартные энтальпии образования твердых **I** и **II**: для **I** $\Delta H^0_{298,16} = -1264,5$ *ккал / моль*, для **II** $\Delta H^0_{298,16} = -2040,0$ *ккал / моль*. Отклонения от аддитивности для газообразных **I** и **II** оценены в 46,8 и 44 *ккал / моль*. Произведен расчет C_p^0, $(H - H_0)/T$, $(F - H_0)/T$ и S^0 газообразного **I** в приближении гармонич. осциллятора и жесткого ротатора с обычными значениями параметров и найденными ранее значениями частот. Для 298,16° К значения перечисленных функций составляют 30,69; 16,31; 64,43 и 80,76 энтр. ед. (S (трансл.) = 40,48; S (вращ.) = = 27,61 и $S_{колеб}$ = 12,67). Г. Бабкин

22249. Термохимия и реакционная способность азидов. I. Термохимия неорганических азидов. Грей, Уоддингтон (Thermochemistry and reactivity of the azides. I. Thermochemistry of the inorganic azides. Gray P., Waddington T. C.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A235**, № 1200, 106—119 (англ.)

Калориметрически изучены термохимич. свойства неорганич. азидов. Описано получение азидов, аппаратура и методика эксперимента. Определены величины энтальпий образований $\Delta H^0 f$ (*ккал/моль*) : N_3^- (водн.) (55,51 H_2O) 65,53; HN_3 (газ) 71,66; HN_3 (жидк.) 64,37; LiN_3 2,58; NaN_3 5,08; KN_3 — 0,33; RbN_3 — 0,07; CsN_3 — 2,37; NH_4N_3 26,79; CaN_6 11,03; SrN_6 1,72 BaN_6 — 5,32; CuN_3 67,23; CuN_6 140,4; AgN_3 74,17; Hg_2N_6 141,5; TlN_3 55,78; PbN_6 115,5. Измерены энтальпии растворения щел. и щел.-зем. азидов, энтальпии осаждения AgN_3, $Hg_2(N_3)_2$, $Pb(N_3)_2$, TlN_3, $Cu(N_3)_2$, теплота нейтр. NaN_3 соляной к-той, энтальпии образования HN_3 в газообразном и жидком состоянии и в водн. р-рах различных конц-ий. Из этих и других измерений вычислены свободная энергия и энтропия азидов. Л. Васильев

22250. Термодинамика полимеризации циклических соединений раскрытием кольца. Часть 1. Гомоциклические соединения. Дейнтон, Девлин, Смолл (The thermodynamics of polymerization of cyclic compounds by ring opening. Part 1. Homocyclic compounds. Dainton F. S., Devlin T. R. E., Small P. A.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 12, 1710—1716 (англ.)

Произведен расчет изменения энтропии, свободной энергии и теплоты гипотетич. р-ций полимеризации *цикл.* $(CH_2)_x$ (жидк.) → *лин.* $1/n\,[(-CH_2-CH_2\ldots$ $\ldots CH_2)_x]_n$ (жидк., тв.) жидких циклопарафинов (**I**) и их метил- и 1,1-диметилпроизводных (**II**). Для **I**, за исключением циклогексана, вычисленная для 25° свободная энергия ($\Delta G°$) полимеризации отрицательна, по крайней мере до циклооктана. Для **II** во всех случаях свободная энергия алгебраически больше, чем для **I**. А. Попов

22251. Экспериментальное изучение условий равновесия при взаимодействии окиси цинка с сульфидом цинка. Окунев А. И., Поповкина Л. А., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 1, 97—98

Изучение условий равновесия р-ции 2ZnO (тв.) + + ZnS (тв.) → 3Zn (газ) + SO_2 (газ) производилось при продувании азота над смесью х. ч. ZnO и ZnS со скоростью 5 *л/час* при 1000—1200°. Равновесный состав газов определялся по убыли веса навески. Приведены значения Δ Z, lg*K* и *P* (Zn). Л. Резницкий

22252. О равновесии между двуокисью кремния в расплавленном железе, доменным шлаком и газовой смесью H_2-H_2O. III. Исследование равновесия реакции $(SiO_2)_{CaO \cdot Al_2O_3}$(насыщ.) + $2H_2$ = $\underline{Si}$ + $2H_2O$. Санбонги (On the equilibrium among silicon in molten iron, blast furnace slag and H_2-H_2O mixed gas. III. Investigation of the equilibrium of the reaction $(SiO_2)_{CaO \cdot Al_2O_3\,(sat.)}$ + $2H_2$ = Si + $2H_2O$. Sanbongi Koji), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1954, **A6**, № 6, 605—613 (англ.)

Изучено равновесие р-ции $(SiO_2)_{CaO \cdot Al_2O_3\,(насыщ.)}$ + + $2H_2$ = $\underline{Si}$ + $2H_2O$, где скобки обозначают компонент шлака, а черта снизу — компонент в расплавленном железе. Равновесие изучалось при условиях насыщения одним из компонентов шлака при т-рах 1550 и 1600° для выяснения термодинамич. поведения $\underline{Si}$ в жидком железе, а также поведения в-в, содержащих Si в расплавленном шлаке. Равновесие изучалось в тигле из чистого Al_2O_3 пропусканием смеси H_2 + + H_2O через жидкий шлак. Смесь выдерживалась при постоянной т-ре, а затем производилась закалка равновесия (подробное описание методики см. Sanbongi K. и др., Sci. Rep. RITU, 1952, **A4**, 59, 409). Показано, что в интервале конц-ий кремния от 0,30 до 3,40% коэфф. активности $\underline{Si}$ можно считать постоянным и отношение активности $\underline{Si}$ к его конц-ии следующим закону Генри. Из равновесных значений содержания $\underline{Si}$ в расплавленном железе и отношения $p_{H_2} : p_{H_2O}$ при той же т-ре вычислены активности SiO_2 в тройной шлаковой системе SiO_2—CaO—Al_2O_3; за стандартное состояние принят чистый β-кристобалит. Из равновесных составов шлаков определены линии ликвидуса в тройной диаграмме SiO_2—CaO—Al_2O_3 (со стороны Al_2O_3) в присутствии расплавленного железа при т-ре 1500 и 1600°. Активность SiO_2 зависит от кол-ва восстановленного $\underline{Si}$ в жидком железе; влияние CaO и Al_2O_3 в значительной степени зависит от отношений конц-ии CaO : SiO_2 и Al_2O_3 : SiO_2. Предполагается доказанной ионная природа расплавленного шлака. А. Грановская

22253. Термодинамика окисления хрома. Рамзи, Каплан, Берр (Thermodynamics of the oxidation of chromium. Ramsey J. N., Caplan D., Burr A. A.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 2, 135—138 (англ.)

Равновесие диссоциации окиси хрома изучено на окисленных образцах листового хрома (весом ~ 1 *г*), которые подвешивались в вертикальной трубчатой печи к коромыслу кварцевых микровесов на тонкой вольфрамовой нити. Измерялось изменение в весе при т-рах 598—1154°, причем т-ру медленно повышали при пропускании водорода определенной влажности под давл. 1 *атм* и отмечали т-ру начала потери в весе. Из полученных данных вычислены давления диссоциации Cr_2O_3 при различных т-рах (p_{O_2}) и изменение свободной энергии р-ции диссоциации. Для образования Cr_2O_3 из элементов вычислено $\Delta H_{298} = -268{,}5$ *ккал/моль*. Эксперим. данные удовлетворяют ур-нию, полученному ранее (Richardson F. D., Jeffes J. H. E., J. Iron Steel Inst, 1948, 160, 261): ΔF_T *кал/моль* $= 267750 + 62{,}10\ T$.

Б. Анваер

22254. Термодинамика иона тиосульфата. Мел, Хьюгус, Латимер (The thermodynamics of thiosulfate ion. Mel Howard C., Hugus Z. Z., Jr, Latimer Wendell M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1822—1827 (англ.)

Изучено равновесие 2 Ag (крист)$+S_2O_3^{2-} \rightleftarrows Ag_2S\,(\alpha) + SO_3^{2-}$(1) при 25, 122,5 и 195°, экстраполированные на бесконечное разбавление величины констант равновесия соответственно равны 73,1, 16,3 и 8,16. Вычислена теплота р-ции (1) $\Delta H^\circ = -3{,}58$ *ккал / моль*. Калориметрически определена теплота окисления $S_2O_3^{2-}$ в SO_4^{2-} действием Br_3^-. Из полученных данных найдены для $S_2O_3^{2-}$ при 25° теплота образования $\Delta H_f^\circ = -154{,}0 \pm 2$ *ккал / моль*, свободная энергия образования $\Delta F_f^\circ = -122{,}7 \pm 1$ *ккал / моль* и парц. молальная энтропия $15{,}0 \pm 6$ энтр. ед.

И. Рысс

22255. Расчет увеличения энтропии в газообразных бимолекулярных реакциях ассоциации. I. Донорно-акцепторные реакции. Шепп, Бауэр (Computation of entropy increments in gaseous bimolecular associations. I. Donor acceptor reactions. Shepp Allan, Bauer S. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 1, 265—270 (англ.)

Исходя из значений ΔS^0, вычисляемых по спектроскопич. данным, и пользуясь эксперим. значениями ΔH^0, авторы находят константы равновесия для ряда р-ций присоединения, в которых атом бора является акцептором электронной пары при возникновении донорно-акцепторной связи.

Д. Бочвар

22256. Расчет увеличения энтропии в газообразных бимолекулярных реакциях ассоциации. II. Димеризация карбоновых кислот и присоединение фтора к галоидофторидам. Слуцкий, Бауэр (Computation of entropy increments in gaseous bimolecular associations. II. The dimerization of carboxylic acids, and the addition of fluorine to halogen fluorides. Slutsky Leon, Bauer S. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 1, 270—275 (англ.)

22257. Равновесие пропанол-(2) — ацетон при повышенных давлениях и температурах. Фоглер, Трюмплер (Das Propanol-(2)/Aceton-Gleichgewicht bei höheren Drucken und Temperaturen. Vogler W., Trümpler G.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 3, 757—767 (нем.)

Экспериментально определены равновесные составы и рассчитано равновесие $CH_3CHOHCH_3 \rightleftarrows CH_3COCH_3 + H_2$ в интервале т-р 277—327° и давл. 100—400 *атм*. Показано, что к изученной р-ции с достаточным приближением применимо правило летучестей Льюиса — Рендалла (летучесть в-ва в смеси газов равна произведению мольной доли на летучесть чистого в-ва при давлении газовой смеси). Приведена схема и дано описание установки, использованной при исследовании.

Ю. Заверняев

22258. Исследования автоокисления альдегидов. II Термохимическое изучение аутоокисления бензойного альдегида. Бринер, Шастоне (Recherches sur l'autoxydation des aldéhydes. II. Etude thermochimique de l'autoxydation de l'aldéhyde benzöique. Briner E., Chastonay Ph. de), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 2, 626—635 (франц.)

Часть I см. РЖХим, 1956, 22321.

22259. Термохимическое изучение реакции между фенолом и формальдегидом. Влк (Thermochemická studie reakcí mezi fenolem a formaldehydem. Vlk O.), Chem. průmysl, 1955, **5**, № **11**, 467—470 (чеш.)

Энергия активации (*E*) р-ции между фенолом (I) и формальдегидом (II) при молярных отношениях I : II 1 : 0,8; 1 : 1,25, 1 : 1,5 и 1 : 2 с применением соляной к-ты как катализатора изменяется при 76—86° в пределах 20—23,7 *ккал* на 1 моль вступившего в р-цию II; *E* тех же смесей, катализированных аммиаком, изменяется в пределах 16,9—18,5 *ккал* на 1 моль вступившего в р-цию II при 80—86°. Величина *E* зависит от состава реакционной смеси, при этом *E* возрастает с увеличением молекулы образующейся смолы. Величина *E* для р-ции в присутствии соляной к-ты почти в точности равна теплоте р-ции, оцененной на основании литературных данных.

П. Чигак

22260. О зависимости точки разложения от скорости нагревания. Добровский (Über die Abhängigkeit des Zersetzungspunktes von der Erhitzungsgeschwindigkeit. Dobrowsky A.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 4, 574—579 (нем.)

Экспериментально исследована зависимость точки разложения (ТР) *п*-аминосалициловой к-ты (I) и *N*-*н*-бутил-*п*-аминосалициловой к-ты (II) от скорости нагревания. Показано, что ТР смеси I и II лежит ниже, чем ТР отдельных компонентов. Точка плавления в-в, плавящихся без разложения, не зависит от скорости нагревания. Теор. рассмотрены процессы плавления и разложения.

Г. Бабкин

22261. О температурном равновесии и рабочей функции небольших частичек углерода в пламенах. Шулер (On the temperature equilibrium and the work function of small carbon particles in flames. Shuler Kurt E.), Mem. Soc. roy. sci. Liège, 1955, **15**, Fascicule unique, 360—372 (англ.)

22262. Электрохимические исследования в ряду редких земель. Часть I. Оксалоацетаты редких земель. Геле, Нанколлас (Electrochemical studies in the rare earth series. Part 1. Rare earth oxaloacetates. Gelles E., Nancollas G. H.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 1, 98—102 (англ.)

Методом измерения pH со стеклянным электродом при 25±0,1 ° определены термодинамич. константы равновесия р-ций: $M^{3+} + A^{2-} = MA^+$; $K_1 = (MA^+)/(M^{3+}) \cdot (A^{2-})$, $MA^+ + A^{2-} = MA_2^-$; $K_2 = (MA_2^-)/(MA^+)(A^{2-})$, где M^{3+} — ион редкоземельного элемента, A^{2-} — анион оксалоуксусной к-ты, в скобках — активности соответствующих ионов. Коэфф. активности рассчитывались по ур-нию Дэвиса (Davies, J. Chem. Soc., 1938, 2093). Для расчета численных значений констант равновесия использовался графич. метод (Speakman, J. Chem. Soc., 1940, 855). Получены значения K_1 и K_2: La^{3+} ($1{,}8 \cdot 10^5$), ($< 1 \cdot 10^4$); Gd^{3+} ($3{,}5 \cdot 10^5$), ($3{,}4 \cdot 10^4$); Y^{3+} ($4{,}3 \cdot 10^5$), ($1{,}6 \cdot 10^4$); Dy^{3+} ($4{,}6 \cdot 10^5$), ($3{,}0 \cdot 10^4$); Lu^{3+} ($7{,}5 \cdot 10^5$), ($5{,}3 \cdot 10^4$). Логарифмы первых констант равновесия ($\lg K_1$) находятся в линейной зависимости от $1/r$, где *r* — радиус иона редкоземельного элемента. Отмечается также наличие линейной зависимости между $\lg K_1$ исследуемых оксалоацетатов и соответствующих этилендиаминтетраацетатов.

В. Васильев

22263. Термическая диссоциация хлоридов золота. Щукарев С. А., Оранская М. А., Цинциус В. М., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 5, 881—886

Статическим методом определены давления диссоциации $AuCl_3$ в интервале 150—247° C для р-ции $AuCl_3 \rightleftarrows AuCl + Cl_2$ ($\lg p_{Cl_2}$ (*ат*) $= 8{,}73—4547 / T$) и $AuCl$ в интервале 150—255° C для р-ции $2AuCl \rightleftarrows Au + Cl_2$($\lg p_{Cl_2}$ (*ат*) $= 6{,}23—3483 / T$). Для приведенных р-ций вычислены изменения энтропии (в энтр. ед.) соответственно $\Delta S = 38{,}5 \pm 1{,}5$ и 30 ± 3 и теплоты образования (в *ккал / моль*) $AuCl_3$ $\Delta H = -27 \pm 1$ и $AuCl$ $\Delta H = -8{,}0 \pm 1{,}0$. Расчет изменения свободных энергий показывает, что при $T < 450°$ K $AuCl$ метастабилен из-за замороженности р-ции диспропорционирования $3AuCl = AuCl_3 + 2Au$. Попытки получения гипотетич. соединения $AuCl_2$ оказались безрезультатными.
И. Левитин

22264. Исследования процессов диссоциации карбоната кальция чистого и в присутствии кремнезема. Янич, Бринер, Пайар (Recherches sur les équilibres de dissociation du carbonate de calcium seul ou en présence de silice. Janjić D., Briner E., Paillard H.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 1, 355—363 (франц.)

Определено давление диссоциации $CaCO_3$ при различных т-рах в равновесных условиях; рассчитаны энтальпия и свободная энергия р-ции диссоциации. Найденные величины давления диссоциации согласуются с данными других исследователей. При тех же условиях изучена система $CaCO_3 — SiO_2$. Найденные значения давления диссоциации отличаются от вычисленных. Это явление автор объясняет образованием в системе $CaCO_3 — SiO_2$ не только монокальцийсиликата, но и ди- и трикальцийсиликатов.
И. Рассонская

22265. Устойчивость окиси бериллия и окиси магния в атмосфере различного состава при высоких температурах. Ливи, Меррèй (The stability of beryllia and magnesia in different atmospheres at high temperatures. Livey D. T., Murray P.), J. Nuclear Energy, 1956, 2, № 3, 202—212 (англ.)

Из ур-ния Кнудсена $Z = 44{,}4\, p / \sqrt{MT}$, где Z — скорость испарения в *моль/см²/сек*, p — равновесное парциальное давл. в *атм*, вычислены потери в весе при нагревании. На основании имеющихся данных вычислено для сублимации $Be(OH)_2$ (тв.): $\Delta H_{298} = 54{,}0 \pm 6{,}0$ *ккал/моль*. Получены ур-ния для свободной энергии р-ций (в *кал / моль*). BeO (г.) + H_2O (г.) = $Be(OH)_2$ (г.) :$-108\,000 + 30{,}2\,T \pm 10\,000$; Mg (г.) + H_2O (г.) $\pm$ $^1/_2\,O_2$ (г.) = $Mg(OH)_2$ (г.): $-95\,088 - 22{,}88\,T + 18{,}7\,T \lg T \pm 8000$; BeO (тв.) $\pm$ C (тв.) = Be (г.) + CO (г.) : $200\,060 + 3{,}96\,T \lg T - 86{,}10\,T \pm 10\,000$; MgO (тв.) + CO (г.) = Mg (г.) + CO_2 (г.) : $111\,250 + 4{,}33\,T \lg T - 42{,}9\,T \pm 6000$; MgO (тв.) = Mg (г.) + $^1/_2\,O_2$ (г.): $178\,750 + 4{,}33\,T \cdot \lg T - 63{,}65\,T \pm 2000$; BeO (тв.) = Be (г.) + $^1/_2\,O_2$ (г.): $226\,760 + 3{,}96\,T \lg T - 65{,}15\,T \pm 8000$. Построены графики зависимости: конц-ии BeO в газе от p_{H_2O} и T; равновесного парц. давления газообразных $Be(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ от т-ры; потери в весе MgO от т-ры. Из полученных данных видно, что BeO быстро испаряется в присутствии водяного пара и устойчива в вакууме или в восстановительной атмосфере; MgO устойчива в атмосфере, содержащей водяной пар, и быстро диссоциирует в вакууме или в восстановительной атмосфере.
Б. Анваер

22266. Теплота сублимации углерода. Керн (The heat of sublimation of carbon. Kern David M.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 6, 272—277 (англ.)

Обзор исследований по определению теплоты сублимации углерода за последние 25 лет. Рассмотрены два основных пути для определения теплоты сублимации углерода: из данных по измерению давления пара над графитом при высоких т-рах методами Кнудсена и Лангмюра и из энергии диссоциации простых газовых молекул, содержащих углерод. В связи с последними масс-спектрографич. исследованиями наиболее вероятное значение теплоты сублимации для углерода близко к 170 *ккал/г-атом*. Библ. 25 назв.
Ю. Корнев

22267. Давление пара моносульфида германия. Симадзаки, Вада (Vapor pressure of germanium monosulfide. Shimazaki Ei-ichi, Wada Tsuguyasu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 3, 294—296 (англ.)

Давление пара GeS при т-рах 338—399° измерено методом Кнудсена на приборе Нива (Niwa K. J., Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ., Ser. III, 1938, 2, 202). GeS изготовлялся действием H_2S на Ge, полученный восстановлением GeO_2 посредством H_2. Рентгенографич. исследование приводит к удовлетворительному совпадению с данными Захариасена (Zachariasen W. H., Phys. Rev., 1932, 40, 917). Результаты выражены ур-нием $\lg p_{(мм)} = -9591 / T + 12{,}357$. Отсюда вычислено для сублимации GeS: $\Delta H = 43{,}9$ *ккал / моль*; свободная энергия $\Delta G_T = 43869 - 43{,}343\ T$ *кал / моль* и энтропия $\Delta S = 43{,}3$ энтр. ед.
Б. Анваер

22268. Давление насыщенного пара бромистого никеля. Шефер, Якоб (Sättigungsdrucke über Nickelbromid. Schäfer Harald, Jacob Herbert), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 286, № 12, 56—57 (нем.)

Измерено давление пара твердого $NiBr_2$ от 800 до 920°. Методика эксперимента описана ранее (РЖХим, 1956, 31917). Т-ра сублимации (760 *мм*) равна 919°. Зависимость давления пара (в *атм*) от т-ры выражается ур-нием $\lg p = 16{,}6805 - 13111{,}9/T - 1{,}7112 \lg T - 0{,}3497 \cdot 10^{-3} T$. Для сублимации найдено ΔH (*ккал/моль*); ΔS (энтр. ед.) соответственно при 298° K; 58,84; 52,60; при 1192° K: 53,67; 45,03.
Б. Анваер

22269. Давление пара и критические температуры ацетилена и двуокиси углерода. Амброз (The vapour pressures and critical temperatures of acetylene and carbon dioxide. Ambrose D.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 6, 772—781 (англ.)

Описаны приборы для определения тройной точки, измерения давления пара и нахождения крит. т-ры. Измерено давление пара над твердым C_2H_2 при т-рах от —121 до —80°; результаты удовлетворяют ур-нию $\lg p$ (*мм* рт. ст.) $= 8{,}99032 - 1162{,}05 / (t + 274{,}004)$. Для жидкого C_2H_2 при т-рах от — 80° до — 60° справедливо ур-ние $\lg p$ (*мм* рт. ст.) $= 7{,}14608 - 726{,}768/(t + 255{,}142)$. По этим данным вычислены значения dp / dt для 5 точек в каждом из интервалов т-р, теплоты испарения (3882 ± 4 *кал / моль* при 960 *мм* рт. ст.), возгонки (5056 ± 8 *кал / моль* при 960 *мм* и 5093 ± 8 *кал / моль* при 760 *мм* рт. ст.) и плавления (1173 ± 9 *кал / моль*) и нормальная т-ра возгонки ($-83{,}801 \pm 0{,}010°$). Определены тройная точка ($961{,}5 \pm 0{,}5$ *мм* рт. ст., $-80{,}55 \pm 0{,}05°$) и крит. т-ра ($35{,}18 \pm 0{,}004°$). Измерены давление пара и крит. т-ра CO_2; найдено: $\lg p$ (*мм* рт. ст.) $= 9{,}64177 - 1284{,}07 / (t + 268{,}432)$ для т-р от — 94 до — 75°; $t_{(кр.)} = 31{,}01 \pm 0{,}03°$.
В. Урбах

22270. Обобщенные критические явления. Семенченко В. К. В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 3. М., МОПИ, 1956, 51—69

Термодинамика и статистика крит. явлений обобщаются применительно к фазовым переходам между любыми фазами. В случае однокомпонентной системы в докрит. области давление (p) на изотермах и т-ра (T) на изобарах проходят через экстремумы, геометрич. место которых — спинодаль. В закрит. области через экстремумы проходят производные $(\partial p/\partial v)_T$ - $(\partial T/\partial S)_p$ (v — объем, S — энтропия). Системы, лежащие вне области, ограниченной кривой экстремумов (квазиспинодаль), называют квазифазами. Существует сверхкрит. точка, определяемая условиями: $(\partial^2 p/\partial v^2) =$

$=0$ и $(\partial^3 p/\partial v^3)=0$. Теория закрит. переходов применена к газу Ван-дер-Ваальса. Показано, что в этом случае сверхкрит. точка близка к критической. Обсуждается механизм докрит. и закрит. переходов. Докрит. область: флюктуационная энергия меньше теплоты перехода; флюктуационные градиенты меньше фазовых градиентов. Крит. состояние: флюктуационная энергия равна теплоте перехода; флюктуационные градиенты равны фазовым градиентам. Закрит. состояние: флюктуационная энергия больше теплоты перехода; флюктуационные градиенты больше фазовых градиентов. Получены соотношения между разностями различных вторых производных термодинамич. потенциалов, характеризующие переходы между двумя не находящимися в равновесии состояниями системы. Полученные для однокомпонентной системы выводы обобщены на фазы любого вида и приведены доводы в пользу утверждения тождественности крит. явлений и фазовых переходов второго рода. Обсуждаются особенности хода процессов в крит. и закрит. областях.
Б. Кудрявцев

22271. Применение ультраакустики при исследованиях обобщенных критических явлений. Ноздрев В. Ф. В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 3. М., МОПИ, 1956, 71—83

Обсуждается вопрос об использовании ультраакустич. измерений при исследовании обобщенных крит. явлений. На примере жидких смесей, обладающих крит. температурой смешения, показано, что скорость звука (c) не может быть использована в качестве общей термодинамич. характеристики крит. областей жидкость — жидкость и жидкость — пар. В отличие от плотности и теплоемкости характер изменения скорости звука различен для различных смесей. Поведение коэфф. адиабатич. сжимаемости систем жидкость — пар и жидкость — жидкость также специфично в крит. области каждой из них. В противоположность этому теплоемкости и коэфф. поглощения звука (α) в крит. области системы жидкость — пар изменяются при изменении т-ры (T) сходно с подобным изменением теплоемкости и коэфф. поглощения звука в системе жидкость — жидкость. При этом необходимо учитывать наличие релаксационных явлений в крит. области жидкость — пар, обусловливающих зависимость теплоемкости, рассчитанной из ультраакустич. измерений от частоты ультразвука. Производная ($d\alpha/dT$) может быть использована как одна из характеристик обобщенных крит. явлений. Отмечается необходимость разработки методики и аппаратуры, дающей возможность прецезионного измерения c и α непосредственно в крит. точке и ее окрестности. Б. Кудрявцев

22272. Механизм и теплоты превращения щелочных сульфатов. Фишмейстер (Umwandlungsmechanismus und Umwandlungswärme bei den Alkalisulfaten. Fischmeister H. F.), Z. phys. Chem. (BDR), 1956, **7**, № 1-2, 91—95 (нем.)

Рассмотрена связь теплот превращения сульфатов Li, Na, K, Rb и Tl с изменением их структуры при превращениях.
Е. Банашек

22273. Новая аддитивная величина для оценки неизвестных критических данных неассоциированных органических веществ. Ридель (Eine neue additive Größe zur Abschätzung unbekannter kritischer Daten von nicht assoziierenden organischen Stoffen. Riedel L.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 6, 419—423 (нем.; рез. англ., франц.)

Величина $\Psi=(T_k/p)^{3/4}$, где T_k — крит. т-ра и p — крит. давление, равномерно растет в гомологич. рядах органич. в-в. При замещении одних атомов или групп другими наблюдается аддитивность величины Ψ; поэтому при помощи величин, характеризующих атомы или группы, и инкрементов связей можно во многих случаях найти неизвестные величины крит. параметров. К постоянной величине 1,43 добавляются следующие величины для отдельных атомов и связей: H 0,20; C 0,69; F 0,58; Cl 1,22; O (в простых эфирах) 0,62; N (в аминах) 0,64; S (в сульфидах) 1,22; атом в кольце —0,13; простое разветвление цепи —0,15; двойное разветвление цепи — 0,40; двойная связь C=C 0,10; —COO— (в сложных эфирах) 1,96. Приведено сравнение вычисленных значений Ψ с опытными для 132 соединений (углеводороды, галоидопроизводные, простые и сложные эфиры, амины, меркаптаны и др.). В 90 из 117 случаев расхождение между эксперим. и вычисленными величинами Ψ не превышает 0,20. Некоторые случаи расхождений автор приписывает ошибкам эксперим. данных. В качестве примера приведено вычисление неизвестных крит. параметров фурана.
Б. Анваер

22274. Смешанные жидкие кристаллы. Часть II. Влияние структуры на температуры перехода смешанных жидких кристаллов. Дейв, Дьюар (Mixed liquid crystals. Part II. The effect of structure on the transition temperatures of mixed liquid crystals. Dave J. S., Dewar M. J. S.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4305—4309 (англ.)

В развитие ранее опубликованной работы о связи между структурой соединений и их способностью к образованию жидких кристаллов (часть I, РЖХим, 1956, 46332) исследовано 26 двойных систем (из органич. компонентов), в которых, по крайней мере, один из компонентов может давать жидкие кристаллы. Определены т-ры плавления чистых компонентов и эвтектик, линии ликвидуса и перехода изотропная жидкость — жидкие кристаллы. Если молекулы компонентов одинаковы по размеру и форме, то стерич. фактор одинаков для смесей любого состава и, так как ориентационная энергия должна меняться в зависимости от состава примерно линейно, линия перехода к изотропной жидкости на фазовой диаграмме должна быть близка к прямой; это и наблюдалось для систем из компонентов типа $n\text{-}A\cdot C_6H_4\cdot B\cdot C_6H_4\cdot C\text{-}n$ (B=азо, азокси- или —CH=N — группы; A и B конечные группы, подобные по размеру и форме). Если молекулы компонентов различны, т-ра превращения должна быть ниже, чем в первом случае, а линия перехода вогнута сверху и, в случае сильного различия компонентов, имеет минимум; это и наблюдалось для системы n-азоксианизол — n-анизиновая к-та (см. часть I). Чем меньше наклон линии перехода (для систем, в которых она близка к прямой), тем больше тенденция к образованию жидких кристаллов у второго компонента. Наклоны весьма близки для изомеров, напр. $n\text{-}CH_3O\cdot C_6H_4\cdot N=CH\cdot C_6H_4Cl\text{-}n$ и n-$Cl\cdot C_6H_4\cdot N=CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$. Наличие двух полярных конечных групп обусловливает малый наклон. Влияние конечных групп на наклон приблизительно аддитивно: для шиффовых оснований, если A = (NO_2, OCH_3, $(CH_3)_2N$, CH_3, Cl, Br, H), замена C = (CH_3O) на C = (CH_3) приводит к возрастанию наклона на 4—6 градусов т-ры на изменение состава в 10 мол.%. Наклон линии перехода может быть хорошо определен как сумма «групповых наклонов», имеющих значение (в °C на изменение состава в 10 мол.%) для: NO_2 0,5; OCH_3 2,0; $N(CH_3)_2$ 5,6; CH_3 7,2; Cl 7,2; Br 8,9; H 19,0; этот порядок совпадает с убыванием полярности. Так как двоякопреломляющие двухкомпонентные жидкости состоят лишь из одной жидко-кристаллич. фазы (см. часть I) и, таким бразом, растворяемое в-во входит как в изотропную, так и в анизотропную фазы, определение мол. веса. из депрессии т-ры жидко-кристаллич. перехода, как это предлагалось (Kock, Z. phys. Chem., 1904, **48**, 129), невозможно. В. Соколов

22275. Мезоморфизм диизобутилсиландиола. Иборн, Хартсхорн (The mesomorphism of diisobutylsilanediol. Eaborn C., Hartshorne Norman H.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 549—555 (англ.)

Диизобутилсиландиол ($Bu_2Si(OH)_2$) существует в виде жидкой кристаллич. фазы между 89,5 и 101,5° (±1°). Переход в изотропную фазу сопровождается образованием жидких продуктов разложения. Мезофаза оптически отрицательна и не может быть однозначно отнесена к смектич., нематич. или холистерич. типу жидких кристаллов (определение см. Friedel, Ann. Phys., 1922, 18, 273). Обсуждаются 2 возможные структуры мезофазы: параллельная ассоциация цепей и система параллельных слоев. Е. Банашек

22276. Новые методы определения теплоты плавления и превращения металлов. Лазарев А. И. В сб.: Исследования в обл. тепловых измерений. М.— Л., Машгиз, 1956, 21—31

Описаны методы, позволяющие определять теплоты плавления и превращения металлов на установке, разработанной автором для исследования истинной теплоемкости металлов (РЖХим, 1956, 1267). Вычисления производятся по кривым нагревания блок-калориметра и образцов. Приведены расчетные ф-лы. Теплота эвтектоидного превращения стали с 0,83% углерода равна 14,53 *кал/г*, теплота плавления Pb 6,0 *кал/г*. Д. Белащенко

22277. Экспериментальное определение методом химического равновесия порядка β/β'-превращения в латунях. Бальдан (Détermination expérimentale, par une méthode d'équilibre chimique, de l'ordre de la transformation β/β' des laitons. Balesdent Daniel), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 1, 116—119 (франц.)

Для определения порядка β/β'-превращения в латунях применен новый метод исследования диаграммы равновесия Cu — Zn. Сплавы Cu с Zn готовились испарением в вакууме Zn на Cu-пластинку при 450°. Приготовленные таким образом 2 сплава с 40 и 47% цинка, состоящие соответственно из (α + β) фаз и единственной β-фазы нагревались совместно в вакууме 24 часа при определенных т-рах до достижения равновесия. Кривая равновесия т-ра — % содержание Zn в -сплаве обладает остановкой при 453°; хотя длина ее от 45,39 до 45,45% (всего 0,06% Zn) и превышает несколько предел точности измерений (~0,02%), полученные данные недостаточны для достоверного вывода о порядке превращения. Результаты исследований равновесия Cu — Zn согласуются с данными других авторов (Beck L. H., Smith C. S., Trans. Amer. Inst. Met. Engrs., 1952, 194, 1079—1083). Ю. Третьяков

22278. Различные химические вещества как центры кристаллизации переохлажденной воды. Моссоп (The nucleation of supercooled water by various chemicals. Mossop S. C.), Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 2, 165—174 (англ.)

Используя описанную конденсационную камеру (Flournier d'Albe E. M., Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 1949, A198, 216), автор исследовал эффективность аэрозолей различных нерастворимых в H_2O кристаллич. в-в (AgJ, PbJ_2, HgJ_2, Hg_2Br_2, TlJ, MgO, CdS, HgS, ZnS, NiS) в качестве центров кристаллизации льда из переохлажденных туманов. Из ряда опытов, проведенных при понижающихся температурах (до —40°), найдены кривые зависимости между числом кристаллов льда и капель H_2O от т-ры. В-ва, имеющие более близкую к структуре льда кристаллич. структуру, в общем обладают большей эффективностью (определяемой как наивысшая т-ра, при которой отношение числа кристаллов льда к числу капель H_2O 1 : 10 000), однако структура не является свойством, целиком определяющим поведение в-ва как центров кристаллизации льда. Н. Афонский

22279. Законы зависимости эвтектоидных превращений от времени. Ильшнер (Die Zeitgesetze eutektoidischer Umwandlungen. Ilschner Bernhard), Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, 27, 4, 275—280 (нем.)

Дана теория роста выделяющихся фаз для различных случаев. Приведен упрощенный расчет зависимости эвтектоидного превращения от времени. Расчет для идеализированной модели приводит к заключению, что если все зародыши существуют уже к началу превращения, то процесс подчиняется степенному закону. При отклонении от правильности распределения зародышей рост фазы замедляется; приближенно закон роста может быть выражен экспоненциальной функцией $W(\tau) = 1 - \exp \tau^n$, где $W(\tau)$ — степень превращения при значении $\tau = at/d$; a — скорость роста зерен; 2 d — длина ребра зерна; t — время; $n < 4$. Для эвтектоидных выделений по границам зерен зависимость от времени характеризуется тем, что при малых промежутках времени наблюдается более быстрый рост. Теория применена к конкретным случаям выделения аустенита, мартенсита и феррита в сталях. Б. Анваер

22280. Достижение стационарного (постоянного) состояния при образовании зародышей. Кристиансен (On attainment of the stationary (steady) state in nucleation. Christiansen J. A.), Acta chem. scand., 1954, 8, № 6, 909—914 (англ.)

22281. Классификация бинарных систем. Свентославский В., Земборак К., Стецкий И., Бюлл. Польской АН, 1956, Отд. 3,4, № 2, 93—95

Излагается классификация двухкомпонентных жидких систем с ограниченной взаимной растворимостью. Рассматриваются равновесия в системах пар — жидкость, пар — две жидкости при больших изменениях т-р и давлений. Разобраны примеры, когда переход гетероазеотропа в гомоазеотроп наблюдается при т-ре, лежащей ниже крит. т-ры растворимости (исчезновение одной из жидких фаз происходит ниже т-ры крит. растворимости). Отмечена необходимость эксперим. и теоретич. исследований для определения условий образования только гетероазеотропов или же постепенного превращения гетероазеотропов в гомоазеотропы или гетероазеотропы. Определение терминов дано ранее (Swiętosławski W. Ebulliometric measurements. New York, Rheinhold Publ. Corp., 1945). Е. Банашек

22282. Полиазеотропные смеси, содержащие два или больше гомологических рядов соединений. II. Свентославский В., Бюлл. Польской АН, Отд. III, 1954, 2, № 10, 493—497

Продолжено начатое ранее (сообщение I, РЖХим, 1955, 44083) исследование сложных органич. смесей типа каменноугольной смолы, названных автором «полиазеотропными». Предложена классификация полиазеотропных смесей, основанная на кол-ве гомологич. рядов, входящих в состав данной смеси. Исследованы свойства полиазеотропных смесей, содержащих две серии гомологов и их изомеров (парафиновые и ароматич. углеводороды). Указаны некоторые методич. приемы, облегчающие исследования полиазеотропных смесей, содержащих несколько гомологич. рядов. См. также РЖХим, 1954, 20745, 31213, 31470; 1957, 9224. С. Бык

22283. Азеотропные и полиазеотропные системы. XX. О положительно-отрицательных азеотропах, образуемых 2,6-лутидином, уксусной кислотой и парафиновыми углеводородами. Земборак, Качорувна-Бадыочек, Мончинская (Układy azeotropowe i poliazeotropowe. XX. O azeotropach dodatnioujemnych utworzonych przez 2,6-lutydynę, kwas octowy i węglowodory parafinowe. Ziębórak Kazimierz, Kaczorówna-Badyoczek Halina,

Mączyńska Zofia), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2-3, 783—790 (польск.; рез. англ., русс.)

С помощью дифференциального эбулиометра Свентославского (Świętosławski W., Ebulliometric Measurements, N. Y., 1945) методом, описанным ранее (РЖХим, 1954, 25227) измерены т-ры кипения и т-ры конденсации тройных систем: *н*-октан — 2,6-лутидин-уксусная к-та (I); *н*-декан — 2,6-лутидин — уксусная к-та (II) при давл. 760 *мм* рт. ст. На приведенных изобарах систем I и II хребтовые линии резко сдвинуты к стороне лутидин — углеводород. У аналогичных ранее исследованных тройных азеотропных систем, в которых место лутидина занимал пиридин, этого явления не наблюдалось. Отличие изобар сравниваемых систем автор объясняет тем, что азеотропный интервал лутидина в отношении насыщ. углеводородов значительно меньше, чем таковой пиридина. Объяснение этому автор находит в строении лутидина, в молекуле которого азот бензольного кольца экранируется двумя метильными группами, что изменяет основной характер свойств соединения, приближая его к свойствам углеводородов. Сообщение XIX см. РЖХим, 1956, 28449. С. Войткевич

22284. Диаграммы равновесных отношений для углеводородных систем. Органик (Equilibrium ratio charts for hydrocarbon systems. Organick Elliott L.), Oil and Gas J., 1955, **53**, № 50, 136—138 (англ.)

Описаны принципы построения *K*-диаграмм, где *K* — равновесные отношения y/x для углеводородных смесей в зависимости от т-ры и давления. (y и x — мольные доли компонента в паре и в жидкости). Приведен пример *K*-диаграммы для пропана. Н. Кельцев

22285. О гомоазеотропах, образуемых бензолом, алифатическими спиртами и углеводородами бензиновой фракции с температурой кипения 56—97°. Оршат (O homoazeotropach tworzonych przez benzen, alkohole alifatyczne i węglowodory zawarte we frakcji benzyny o t. w. 56°—97°. Országh Andrzej), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2-3, 623—631 (польск.; рез. франц., русс., англ.)

Для подтверждения высказанных ранее (Świętosławski W., Országh A., Roczn. chem., 1952, **26**, 625) предположений о точках состава фракций 3-компонентных азеотропных смесей, изучен состав дистиллата, получаемого при разгонке на колонке с 25 тарелками 6 тройных азеотропных систем: а) бензол (I) — метанол — бензин с т. кип. 56—89, 20° ($Б_1$) б) I — изопропанол — $Б_1$, в) I — изобутанол — $Б_1$, г) I — метанол — бензин с т. кип. 89,20—97,00° ($Б_2$), д) I — изопропанол — $Б_2$, е) I — изобутанол — $Б_2$. Показано, как меняется состав дистиллата при выборе такого состава исходной смеси, чтобы по окончании разгонки в кубе оставался двойной азеотроп I — спирт. Найденные точки состава фракций дистиллата укладываются в треугольнике Гиббса на прямые, углы наклона которых к основанию треугольника (Б — спирт) составляют: а 53°03′; б, д 50°58′; в, е 56°07′; г 39°48′. В ряду 6 полученных систем, с увеличением мол. веса второстепенного компонента (спирта), вышеописанные прямые смещены к стороне треугольника конц-ии, отвечающей двойной системе бензол — углеводород, оставаясь приблизительно параллельными этой стороне. Полученные результаты указывают, что метод исследования явления азеотропии на примере полиазеотропных систем дает несколько приближенные, но вполне правильные результаты. С. Войткевич

22286. Инфракрасный спектр 1,2-окиси бутилена. Азеотропная система (1,2-окись бутилена — хлороформ) с максимумом температуры кипения. Нюкандер, Габриэльсон (The infrared spectrum of 1,2-butylene oxide. An azeotropic system (1,2-butylene oxide/chloroform) with a maximum boiling point. Nycander Bertil, Gabrielson Carl Olof), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 3, 429—431 (англ.)

Фракция, полученная при разгонке технич. хлористого этилена, подвергнута ректификации на насадочной колонке Подбильняка. Получены три фракции: *транс*-2,3-окись бутилена, т-ра кипения при атмосферном давлении 54°, *цис*-2,3-окись бутилена, т. кип. 58—60°, 1,2-окись бутилена (I) с содержанием основного продукта 99,8%, т. кип. 65°. Измерение ИК-спектра поглощения 3-й фракции и сопоставление полученных данных со спектром I, полученной синтетич. путем из этилбромида и монохлорацетальдегида, подтвердило идентичность обоих препаратов. При ректификации смеси, содержащей 41% I и 59% хлороформа, была получена азеотропная смесь, содержащая 39,4 вес.% I, т. кип. 69,0° при $p = 769$ *мм* рт. ст. С. Бык

22287. Равновесие жидкость — пар двойной системы бензол — толуол. Ролле, Элькаим, Толедано, Сене (Les équilibres liquide-vapeur du système binaire benzène-toluène. Rollet Antoine Pierre, Elkaïm Gilbert, Tolédano Paul, Sénèz Michèle), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 21, 2560—2563 (франц.)

Проведено эбулиоскопич. изучение системы бензол—толуол. Для расчета коэфф. активности использовано предложенное одним из авторов (Rollet A. P., C. r. Acad. sci., 1952, **234**, 2193) обобщение эбулиоскопич. ф-лы для случая летучего растворенного в-ва $\lim(\Delta T/x) = (RT^2_A / L_A)(\pi_B\gamma_B / \pi_A\gamma_A - 1)$, где A — растворитель, B — растворенное в-во, x — мольная доля последнего, π_A и π_B — давления насыщ. паров при т-ре кипения T_A, γ_A и γ_B — коэфф. активности. Эбулиоскопич. константы вычислены по ф-ле $P(dT/dP)(1 + u/v)$, дающей более точные значения; здесь dT/dP берется при $P = 760$ *мм* рт. ст., u и v — мольные объемы растворителя—жидкости и пара; получены значения 32,55 для бензола и 35,35 для толуола (по обычной ф-ле RT^2/L получается 33,6 и 36,6). При 760 *мм* рт. ст. система ведет себя как регулярный р-р с коэфф. активности, несколько меньшими единицы; сделан расчет кривой равновесия изученной системы при 760 *мм* рт. ст. В. Урбах

22288. Влияние строения на ассоциацию. Давление пара систем, образованных некоторыми ксиленолами с четыреххлористым углеродом. Боно (Influence de la constitution sur l'association. Pressions de vapeur des systèmes formés par quelques xylénols avec le tétrachlorure de carbone. Bono David), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, N 3, 375—378 (франц.)

Измерено давление пара при 20 ± 0,01° двойных систем, образованных CCl_4 с ксиленолами. На основании полученных данных вычислены (графич. интегрированием ур-ния Дюгема-Маргулеса) коэфф. активности. Результаты показывают, что по возрастанию степени ассоциации исследованные ксиленолы составляют ряд 1,2,6-, 1,2,4-, 1,2,3-, 1,3,5-ксиленол. Это свойство зависит от расположения обоих метильных радикалов относительно гидроксильной группы. В. Урбах

22289. Равновесные свойства смесей бензола и бромбензола. Мак-Глашан, Уингров (Equilibrium properties of mixtures of benzene and bromobenzene. McGlashan M. L., Wingrove R. J.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 4, 470—474 (англ.)

Измерены плотности чистых бензола (I) и бромбензола (II) и их смесей. Полученные данные хорошо описываются ур-нием $x = \xi - 0{,}16594\,\xi\,(1 - \xi) + 0{,}0142\,\xi\,(1 - \xi)(1 - 2\xi)$, где x — молярная доля II в жидкости, а $\xi = (d - d_1)/(d_2 - d_1)$; это ур-ние в дальнейшем используется для определения состава проб. Избыточные молярные объемы смесей отрицательны, но очень малы. Измерено давление пара P и состав

паровой фазы y (в молярных долях **II**) при 80,00° и разных x во всем интервале конц-ий. Отложенные на графике значения P и парц. давлений $P_1 = (1 - y)P$ и $P_2 = yP$ как функции x дают почти линейную зависимость. Отклонения от закона Рауля, т. е. величины $(P_1/P_1^\circ) - (1 - x)$ и $(P_2/P_2^\circ) - x$, где P° соответствуют чистым компонентам, будучи очень малы, везде отрицательны для **I** и везде положительны для **II**. Эксперим. данные можно описать обобщенным ур-нием Дюгема — Маргулеса $(1 - x)(d\ln \lambda_1/dx) + x(d\ln \lambda_2/dx) = 0$, где λi — активности, если принять $\lambda_1 / \lambda_1^\circ = (1 - x)\exp\{0,07\, x^2(1 - x)(3x - 1)\}$ и $\lambda_2 / \lambda_2^\circ = x\exp\{0,07(1 - x)^2 x(2 - 3x)\}$. Отсюда для 2-го вириального коэфф. **II** следует значение $B_{22} = -2900$ *мл/моль*. В. Урбах

22290. Изучение равновесия жидкость — пар. Тройная система: ацетон — хлороформ — толуол. Сатапатхи, Рао, Анджанеюлу, Рао (Studies in vapour-liquid equilibria. Ternary system: acetone — chloroform — toluene. Satapathy R., Rao M. Raja, Anjaneyulu N. S. R., Rao C. Venkata), J. Appl. Chem., 1956, **6**, № 6, 261—269 (англ.)

Равновесие жидкость — пар в системе ацетон (**I**) — хлороформ (**II**) — толуол (**III**) исследовалось при 760 *мм* рт. ст. Исследования проводились на приборе типа Кольбурна, несколько видоизмененном авторами; описана методика проведения опытов. Анализ равновесных фаз проводился путем измерения показателя преломления и плотности. Коэфф. активности γ **II** во всем интервале конц-ий несколько меньше 1; γ **I** значительно больше 1; γ **II** в случае высоких конц-ий **I** несколько меньше 1, а при высоких конц-иях **II** γ **III** равен 1. Исследованная смесь не образует тройного азеотропа. Полученные эксперим. данные проверены по методу Кольбурна и Шенборна; получено хорошее совпадение для **I**; для **II** и **III** обнаружен незначительный разброс точек. Эксперим. данные хорошо описываются ур-нием Маргулеса при численном значении тройной константы $C = -0,2$. Сделан вывод о применимости **III** в качестве р-рителя при разделении бинарной системы **I**—**II** методом экстракционной дистилляции. С. Бык

22291. Система непрерывного отбора проб при исследовании равновесия жидкость — пар. Кранич, Уагнер, Сундстром, Злотник (Continuous sampling system for determining vapor-liquid equilibrium. Kranich W. L., Wagner R. E., Sundstrom D. W., Slotnick Herbert), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 5, 956—960 (англ.)

Предложен метод непрерывного анализа равновесных фаз жидкости и пара — без отбора проб, путем спектрофотометрирования паров. Рассмотрены теоретич. предпосылки метода и возможности его применения для бинарных, тройных и многокомпонентных систем. Опыты проводились на приборе типа Отмера, оборудованном дополнительными приспособлениями для спектрофотометрич. измерений. Равновесные фазы поступали в кюветы спектрофотометра Бекмана в виде перегретого пара. Метод был применен для исследования равновесия в системе ацетон — бензол при атмосферном давлении. Фотометрирование проводилось на длинах волн 2400 и 2850 А при 110°. Анализ смесей известного состава подтвердил возможность применения к данной системе закона Ламберта — Бера. Установлено, что полученные путем спектрофотометрич. анализа данные по составу равновесных фаз для системы ацетон — бензол хорошо совпадают с литературными, показывая среднее отклонение в 0,55% и максим. в 1,8%. С. Бык

22292. Термодинамические данные для концентрированных растворов серной кислоты. Глюкауф, Китт (Thermodynamic data on concentrated sulphuric acid solutions. Glueckauf E., Kitt G. P.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 8, 1074—1079 (англ.)

Измерены при 25° давления паров над водн. р-рами H_2SO_4 для интервала конц-ий 20—65 *Мл*. Описаны примененная аппаратура и методика вычислений. Вычислены и табулированы для интервала конц-ий 0—76 *Мл* значения средних моляльных ионных осмотич. коэфф. и средних моляльных ионных коэфф. активности H_2SO_4. С. Бык

22293. Применение обобщенного правила центра тяжести к исследованию многокомпонентных эвтектических сплавов. Палатник Л. С., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 7, 1438—1443

Предложенное автором «обобщенное правило центра тяжести» (РЖХим, 1955, 9191, 36862) применено к аналитич. исследованию многокомпонентных эвтектич. сплавов. Получены ф-лы для определения соотношений между массами первичных кристаллич. фаз, двойных, тройных и более сложных эвтектик при заданном составе многокомпонентного сплава и составе наивысшей эвтектики. Даны также ф-лы для определения составов низших и высших эвтектик по экспериментально найденным массам первичных кристаллич. фаз и всех эвтектик многокомпонентного сплава данного состава. Рассмотрены частные случаи эвтектич. кристаллизации многокомпонентных сплавов, напр. случаи отсутствия первичной кристаллизации, вторичной или вообще i-той, k-той и т. п. кристаллизации (в любой последовательности). Проведенный анализ позволил предсказать возможность наблюдения неизвестных ранее явлений: «псевдоконгруэнтных» и «псевдоинконгруэнтных» обратимых процессов, при которых «выделяются» или «исчезают» первичные кристаллы в эвтектиках и низшие эвтектики в высших при кристаллизации и плавлении многокомпонентных эвтектич. сплавов. Л. Палатник

22294. Об условиях появления экстремальных точек на изотермах при переходе от изотерм молекулярного свойства к изотермам удельного и наоборот. Ярым-Агаев Н. Л., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 3, 542—551

Продолжение ранее опубликованной работы автора (РЖХим, 1956, 9327). Дан метод построения изотерм уд. свойства (y) по изотермам молекулярного свойства ($м$). Выведены условия появления экстремума на y при отсутствии его на $м$ и даны способы определения состава, соответствующего этому экстремуму, и соотношения между уд. свойствами компонентов по виду $м$. Даны типы изотерм y (при выражении состава в весовых долях) в зависимости от типа $м$ (при выражении состава в мольных долях). Приведен графич. способ определения вида изотерм $м$ по y. В. Аносов

22295. К растворимости твердых веществ в сжатых газах. Франк (Zur Lösligkeit fester Stoffe in verdichteten Gasen. Franck E. U.), Z. phys. Chem. (DFR), 1956, **6**, № 5-6, 345—355 (нем.)

Растворение твердых в-в в сильно сжатых газах, приводящее к повышению давления пара этих в-в, рассматривается как явление ассоциации между молекулами газа и растворяемого в-ва. Из выражения для хим. потенциала компонента неидеальной газовой смеси, в которой происходят р-ции, получено соотношение $\ln(X_2/x_2^0) = V_{2f}P/RT + \Delta A_{21} + \ln\{1 - (V_{21}^0 \exp A_{11}/V)^{m+1}\} - \ln\{1 - (V_{21}^0 \exp A_{11}/V)\}$, где X_2 и x_2^0 — мол. доля растворенного в-ва при наличии и отсутствии сжатого газа, V_{2f} — мол. объем твердой фазы, V_{21}^0 — мол. объем ассоциированного газа, P — общее давление, m — число, указывающее сколько молекул сжатого газа связано с одной молекулой растворенного в-ва; $A_{11}(V)$ и $\Delta A_{21}(V)$ выражаются через вириальные коэфф. B_{ij} и C_{ijk}. Если взаимодействие мало, то $\ln(X_2/x_2^0) \approx (V_{2f} + V_{21}^0)/V$.

При сильном взаимодействии $\ln(X_2 / x_2^0) = V_{2f}P / RT + \Delta A_{21} + mA_{11} + m \ln(V_{21}^0 / V)$; если, в частности, $B_{2,1} \approx B_{21_m,1}$ и $C_{2,11} \approx C_{21_m,11}$, то $\Delta A_{21} = 0$ и $\ln(X_2/x_2^0) \approx V_{2f}P / RT + mA_{11} + m \ln(V_{21}^0 / V)$; если же $B_{2,1} - B_{21_m,1} \approx -mB_{11}$ и $C_{2,11} - C_{21_m,11} \approx -mC_{111}$, то $\ln(X_2 / x_2^0) \approx V_{2f}P / RT + m \ln(V_{21}^0 / V)$. Показано, что последняя ф-ла хорошо согласуется с эксперим. данными для систем нафталин — этилен ($m = 4$), *n*-хлориодбензол — этилен ($m = 3$), бензол — азот ($m = 1$) и KCl — H_2O ($m = 4$); несколько хуже — для системы SiO_2 — H_2O ($m = 2$). Вычислены изменения энтальпии при ассоциации в этих системах. Выводы этой работы распространены на явление образования ионов в газовой фазе. В. Урбах

22296. **К теории растворимости. Людде** (Ein Beitrag zur Theorie der Löslichkeit. Lüdde K. H.), Pharmazie, 1955, **10**, № 4, 264—269 (нем.)

Изложены общие соображения о молекулярных силах, влияющих на растворимость. Величины взаимной растворимости двух и более жидкостей сопоставлены с величинами их уд. рефракций, вычисляемых по ур-нию Лоренц — Лорентца. И. Соколова

22297. **Зависимость между растворимостью изоморфных солей в воде и их распределением в жидкой фазе и кристаллах. Соболев В. С., Соболева О. С.**, Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1956, № 10, 319—325

Обработан литературный материал по растворимости 40 тройных систем (2 соли + H_2O) с твердыми р-рами 1-го типа по классификации Розебума (преимущественно сульфатов) установлена зависимость между максим. разностью содержаний одного из компонентов в кристаллах и в р-ре ($d_{макс}$) и растворимостью солей (C_1 и C_2) в воде. Предложено ур-ние: $d_{макс} = 0{,}9[(C_1 - C_2)/(C_1 + C_2)]\,100$, позволяющее построить приближенную кривую распределения по данным растворимости чистых солей в воде, если они дают полный изоморфный ряд. Н. Лужная

22298. **Гомогенизация твердых растворов. Предлагаемая новая техника. Акампора, Томпа, Смит** (Homogenization of solid solutions. A proposed new technique. Acampora Fred M., Tompa Albert S., Smith Norman O.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1104 (англ.)

Предложен новый метод получения твердых р-ров путем неоднократного (до 10 раз) спрессовывания смеси компонентов под давл. ~ 13 000 *ат*. Рентгенофазовый анализ полученного таким способом твердого р-ра KCl/KBr полностью совпадает с таковым твердого р-ра, полученного охлаждением расплава этих солей. Применимость метода к ковалентным изоморфным соединениям подтверждена на примере эквимолярной смеси нафталина и β-нафтола. Л. Резницкий

22299. **Применение комплексного термоанализа в физико-химических и технических исследованиях. Келер Э. К., Кузнецов А. К.**, Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 6, 1292—1295

Доклад на III Всес. совещании по физ.-хим. анализу (Москва, 1955 г.). Л. Резницкий

22300. **К методике количественных определений при термографическом анализе. Сементовский Ю. В.**, Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953, М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 67—81

Рассмотрены применяемые методы колич. определений по кривым нагревания с дифференциальной записью. Опытным путем и путем анализа литературных данных выявлено влияние различных факторов (величины сопротивления в цепи дифференциальной термопары, формы навески, положения спая термопары, скорости нагрева) на изменение площади пика, образуемого отклонением дифференциальной записи от нулевой линии. Путем схематич. расчета теплового баланса термич. р-ций установлена приближенная зависимость между содержанием термоактивного в-ва и фиксируемой площадью, соответствующей р-ции: $m_a = (S'/S_0)[(K + r + 1)/(K + rS'/S_0 + 1)]$, где m_a — содержание термоактивного в-ва; S' — площадь, соответствующая исследуемой р-ции; S_0 — площадь, соответствующая р-ции термоактивного в-ва при 100% его содержания; K — коэфф., зависящий от условий теплопередачи между образцом и окружающей средой; *r* — коэфф., учитывающий влияние теплоемкости образца. Автор считает возможным применение метода раздельного эталона для колич. определений по термограммам при условии накопления данных по характеристике термич. р-ций в виде кривых S' — r. И. Р.

22301. **Интерпретация дифференциальных кривых термического анализа слоистых смешанных минералов иллита и монтмориллонита. Кол** (Interpretation of differential thermal curves of mixed-layer minerals of illite and montmorillonite. Cole W. F.), Nature, 1955, **175**, № 4452, 384—385 (англ.)

Опубликованные рядом исследователей дифференциальные кривые термич. анализа слоистых смешанных минералов иллита (I) и монтмориллонита (II) обнаруживают два эндотермич. пика в области 500—700°, приписываемые дегидратации I и II. Соотношение величин этих пиков, однако, не соответствует соотношению содержаний I и II, найденному методом рентгеновского анализа. Этот факт автор объясняет образованием аномальных I и II, возникающих в результате превращений нормальных минералов. Из предполагаемого автором обратимого цикла превращений следует, что второй эндотермич. эффект может быть приписан переходу нормального II в аномальный, что сопровождается нарушением его упорядоченной структуры. Н. Семендяева

22302. **Теоретическое рассмотрение дифференциального метода определения энтальпии и условий эксперимента. Эро, Готон** (Considérations théoriques et expérimentales sur l'analyse enthalpique différentielle. Eyraud Charles, Goton Roland), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 4, 423—425 (франц.)

Ранее (РЖХим, 1956, 36317) описывалась принципиальная возможность определения энтальпии методом дифференциального термич. анализа в процессе равномерного нагрева исследуемого образца и эталона. В настоящей статье рассматриваются условия практич. осуществления этого метода и выводится ур-ние для выражения скрытой теплоты превращения, поглощающейся или выделяющейся за время от 0° до *t*: $\int_0^t (\Delta\theta / R)\,dt = L + \int_0^t C_1(dT/dt)\,dt$; $\int_0^t (\Delta / R)\,dt = E + \int_0 C_2(dT/dt)\,dt$ или $L = E + (C_2 - C_1)\,\Delta\theta\,T$, где L — скрытая теплота превращения, E — электрич. энергия, затраченная на компенсацию разности т-р, возникающей за счет термич. эффекта, между образцом и эталоном, C_1 и C_2 — теплоемкости образца и эталона, R — термич. сопротивление, необходимое для применения метода, $\Delta\,\Theta$ — разность т-р между порошком (образец и эталон) и блоком, T — т-ра порошка. Точное измерение мощности подводимого для компенсации тока в зависимости от времени позволяет получить кривую, интеграл которой по величине и по знаку отвечает хим. энергии протекающего процесса. В случае экзотермич. р-ций будет, однако, некоторое несовпадение. И. Рассонская

22303. **Изучение разложения гидратов глинозема с помощью дифференциального метода определения энтальпии. Эро, Готон, Трамбуз, Чжан Хыу Тхе, Претр** (Étude de la décomposition des

hydrates d'alumine par analyse enthalpique différentielle. Fyraud Charles, Goton Roland, Trambouze Yves, Tran Huu The, Prettre Marcel), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 8, 862—864 (франц.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 36317; см. пред. реф.), получены кривые мощность тока — время, по которым определены энтальпии перехода. Найденные величины составляют 32,8 *ккал/моль* для перехода моногидрата в безводн. Al_2O_3, 71,5 *ккал/моль* для перехода гидраргиллита в Al_2O_3 и 69,5 *ккал/моль* для разложения байерита. Этот метод позволяет количественно определять присутствие различных фаз в смесях. И. Рассонская

22304. **Изучение дегидратации гидраргиллита одновременным применением термогравиметрии при пониженном давлении и дифференциального метода определения энтальпии. Эро, Готон, Претр** (Étude de la déshydration de l'hydrargillite par l'emploi simultané de la thermogravimétrie sous pression réduite et de l'analyse enthalpique différentielle. Eyraud Charles, Goton Roland, Prettre Marcel), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 10, 1082—1084 (франц.)

Ранее (РЖХим, 1956, 36317) был описан дифференциальный метод определения энтальпии и его применение для изучения превращений, протекающих в твердых в-вах при нагревании. В случае ступенчатой диссоциации (напр. дегидратации $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) для расшифровки процесса, кроме кривых $\Delta W/\Delta t$ как функции т-ры T или времени t, рекомендуется применение термогравиметрии — получение кривых $\Delta p/\Delta t$. Сочетание дифференциального метода определения энтальпии и термогравиметрии позволяет получить $\Delta W/\Delta p$, откуда определяется уд. энтальпия р-ции. Используя указанные методы, авторы установили, что $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ разлагается в 3 или 4 этапа, последним из которых является диссоциация бемита, образовавшегося в результате предыдущих этапов. И. Р.

22305. **Дифференциальный термический анализ некоторых баррандиенских известковых и доломитовых горных пород. Кукал** (Diferenční thermické analysy některých barrandienských vápencových a dolomitických hornin. Kukal Zdeněk), Časop. Národn. musea. Odd. přírodověd., 1956, **125**, № 1, 32—34 (чеш.)

Методом дифференциального термич. анализа исследовано 19 образцов известняковых и доломитовых горных пород различных месторождений. Приводятся результаты хим. анализа для 9 образцов, дополняющие данные термич. анализа. Состав баррандиенских известняковых горных пород характеризуется наличием доломита (эндотермич. эффект при 700—900°), органич. соединений (экзотермич. эффект при 200—400°), кварца (эндотермич. эффект при 575°) и адсорбированной воды (эндотермич. эффект при 100°). Е. Банашек

22306. **Экспериментальные исследования скорости разложения карбонатов кальция, натрия и калия, чистых и в присутствии добавок (кремнезема, глинозема, метакаолина и водяного пара). Янич, Бринер, Пайар** (Recherches expérimentales sur la vitesse de décomposition des carbonates de calcium, sodium et potassium, seuls ou en présence d'adjuvants (silice, alumine, métakaolin et vapeur d'eau). Janjíc D., Briner E., Paillard H.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 349—355 (франц.)

Скорость разложения $CaCO_3$, Na_2CO_3 и K_2CO_3 при различных т-рах определялась по кол-ву выделившегося CO_2. В процессе нагревания через реакционный сосуд пропускался или сухой азот со скоростью 15 *л/час*, или азот с водяными парами. Применявшаяся аппаратура описана ранее (Briner E. и др., Helv. chim. acta, 1949, **32**, 635). Разложение $CaCO_3$ наступает при более низкой т-ре, чем распад Na_2CO_3 и K_2CO_3. Присутствие кремнезема ускоряет распад $CaCO_3$ больше, чем Na_2CO_3 и K_2CO_3. В присутствии водяных паров метакаолин ускоряет разложение всех трех карбонатов. И. Рассонская

22307. **Термогравиметрическое изучение процесса получения галофосфата кальция. Ванмакер, Верхейке** (A thermogravimetric study on the preparation of calcium halophosphate. Wanmaker W. L., Verheyke M. L.), Philips Res. Repts, 1956, **11**, № 1, 1—18 (англ.; рез. нем., франц.)

Термогравиметрически исследованы процессы, происходящие при получении галофосфата кальция $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$, активированного соединениями Sb и Mn (РЖХим, 1956, 21795). С помощью термовесов (Chévenard P., Waché X., R. de la Tellaye, Bull. Soc. chim., 1944, **11**, № 5, 41—47) измерялась потеря в весе компонентов, применяемых при изготовлении галофосфатов различного состава, при нагреве в воздухе в зависимости от т-ры $CaHPO_5$ превращается в $Ca_2P_2O_7$ при 430—500°; $CaCO_3$ разлагается при 600—910°; Sb_2O_3 растет в весе на 4,6% при 540—600°, вследствие окисления до Sb_2O_4; $MnCO_3$ переходит в Mn_3O_4 около 560°; $SrCl_2$ теряет в весе выше 900°, вследствие гидролиза водяным паром из воздуха; CaF_2 теряет в весе на 2,2% при нагревании до 700° (вероятно, остаточная влажность). Для двойных и тройных систем т-ра перехода $CaHPO_4 \rightarrow Ca_2P_2O_7$ почти не изменяется; т-ра диссоциации $CaCO_3$ понижается в присутствии $CaHPO_4$ и повышается в присутствии Sb_2O_3, $MnCO_3$ и $SrCl_2$. Из смесей $CaHPO_4 + SrCl_2$ 50% хлора теряется при 520° и весь хлор — при 1000°. Приведены диаграммы и таблицы потерь в весе для галофосфатов различного состава. Из потерь в весе отдельных компонентов подсчитаны потери галофосфатов. Изучены т-ры диссоциации $CaCO_3$ и потери Sb, Cl и F в зависимости от состава галофосфатов. Применение термовесов позволяет изучить некоторые процессы, которые нельзя изучить методом дифференциального термич. анализа. Б. Анваер

22308. **Количественное определение каолинита посредством дифференциального термического анализа. Картью** (The quantitative estimation of kaolinite by differential thermal analysis. Carthew A. R.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 1-2, 107—117 (англ.)

Содержание каолинита в глинах определяется обычно по величине площади эндотермич. пика на кривых дифференциального термич. анализа. Это определение не является точным, так как при этом не учитываются ни размер частиц, ни степень кристалличности, оказывающие влияние на форму эндотермич. пика. Автором предложен более точный метод определения, позволяющий учесть все указанные факторы. Для этой цели используется график, выражающий зависимость между A/W и отношением наклона сторон пика (A — площадь, пика, а W — ширина пика в средней его части). И. Рассонская

22309. **Определение температур дегидратации при помощи дифференциально-термического анализа. Добовишек** (Določanje dehidracijskih temperatur z diferenčno termično analizo. Dobovišek Bogomir), Rud.-metal. zb., 1956, № 1, 25—31 (словен.; рез. англ.)

Изучение дегидратации лимонита (из копей Любия и Виреш показало, что он состоит из 40% гоэтита и 60% лепидокрокита. Подобные же результаты получены и для других образцов лимонита. Некоторые из этих образцов представляют собой лимонитизированный шамозит. Исследован также чистый шамозит. С. Рубинчик

22310. Дифференциальный термический анализ угля в вакууме. Кинг, Уайтхед (Vacuum differential thermal analysis of coal. King Lewis H., Whitehead Walter L.), Econ. geol., 1955, **50**, № 1, 22—41 (англ.)

В спец. установке проводились исследования различных углей и их составляющих. Показано, что для высоколетучих битуминозных углей существует соответствие между т-рой экзотермич. пика на термограмме и содержанием химически связанного углерода. Однако в случае углей сложного петрографич. состава такого соответствия не наблюдается. Установлено, что термографич. анализ является одним из методов обнаружения целлюлозы в лигнитах и что хим. фракция угля, экстрагирующаяся пиридином, приводит к возрастанию пика на дифференциальных кривых. И. Рассонская

22311. Термогравиметрический пиролиз тетрафенилборатов аммония и щелочных металлов. Уэнландт (Thermogravimetric pyrolysis of ammonium and alkali metal tetraphenylborates. Wendlandt Wesley W.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 6, 1001—1002 (англ.)

С помощью термовесов изучена термич. устойчивость $M[B(C_6H_5)_4]$, где $M - NH_4$ (**I**), K (**II**), Rb (**III**) и Cs (**IV**), при навесках 100—150 *мг* и скорости нагревания 4,5 град/мин. Начальные т-ры разложения для **II**, **III** и **IV** соответственно равны 265, 240 и 210° и линейно зависят от ионного радиуса катиона; **I** начинает сублимироваться при 130°. При более высоких т-рах пиролиз **II**, **III** и **IV** протекает по ур-нию $M[B(C_6H_5)_4] + 30\ O_2 \rightarrow MBO_2 + 24\ CO_2 + 10\ H_2O$; полное превращение до MBO_2 для **II**, **III** и **IV** протекает соответственно при 715, 730 и 825°; **I** сублимируется в значительной степени и при 625° остается незначительное кол-во B_2O_3. Невозможно определение смеси **I**-**II** автоматич. термогравиметрич. методом. И. Рысс

22312. Дифференциальный термический анализ термического разложения нитрата аммония. Кинан (Differential thermal analysis of the thermal decomposition of ammonium nitrate. Keenan A. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1379—1380 (англ.)

Изучен процесс термич. разложения NH_4NO_3 чистого и в присутствии примесей. При 225—245° и 270° наблюдаются экзотермич. эффекты, обусловленные частичным разложением с выделением N_2 в первом и N_2O во втором случае. Хлорид- и бихромат-ионы сильно катализируют р-ции разложения, поэтому наличие примесей в нитрате может привести к местным перегревам до т-р, близких к 300° — т-ре плавления и разложения NH_4NO_3. Этот факт и является причиной взрыва нитрата аммония при хранении его в больших массах. Т. Бергман

22313. Металлические соединения. Агеев Н. В., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, **27**, 75—85

Обзор современных представлений в области кристаллохимии и физ-хим. анализа металлич. соединений. Закономерности валентных соотношений в металлич. соединениях рассмотрены в связи с поведением валентных электронов в решетках металлич. фаз. На примере двух групп металлич. фаз: типа Mg_2Si и β-фазы латунного типа показано, что в первом случае электроны проводимости отсутствуют, полярные силы очень слабы, фаза принадлежит к координационным соединениям. Во втором случае β-фаза представляет собой типичный бертоллид (фаза переменного состава на основе хим. соединения. Библ. 28 назв. Н. Лужная

22314. Твердые растворы на основе металлических соединений. Гладышевский Е. И., Черкашин Е. Е., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 6, 1394—1401

На основе литературного материала и эксперим. данных рентгеноструктурного и микроструктурного анализов рассмотрены условия образования твердых р-ров 3-го компонента в двойных металлич. соединениях. Изучена растворимость металлов в металлич. соединениях группы $MgZn_2$ (структуры типа $MgZn_2$, $MgNi_2$ и $MgCu_2$), электронных соединениях (структуры типа α-, β- и γ -латуней), никель-арсенидных соединениях (структуры типа CdJ_2, NiAs и Ni_2In), силицидах и некоторых четверных сплавах. Найден ряд новых непрерывных твердых р-ров между металлич. соединениями и изучено их строение. Растворимость Zn, Al, Si, Sn и Sb в $MgCu_2$ ограничивается максим. электронной конц-ией, необходимой для заполнения первой энергетич. зоны структуры $MgCu_2$. На растворимость металлов в $MgZn_2$ влияет их способность к образованию электронных соединений с Zn. Найдены четыре непрерывных твердых р-ра между электронными соединениями: AgMg-AgCd, AgZn-AgCd, AgZn-CuZn, Ag_5Zn_8-Ag_5Cd_8. Определена взаимная растворимость металлич. соединений: $AgZn_3$—$AgCd_3$, CuBe—CuZn, Ag_5Sn — Cu_3Sn и др. При расстоянии 3-го компонента в двойных металлич. соединениях никель-арсенидного типа найдены непрерывные твердые р-ры: CrSb—MnSb, CrSb—FeSb, MnSb-FeSb, CoSb-NiSb, NiSb-NiBi, NiBi-Ni_3Sn_2. Найден непрерывный ряд твердых р-ров переходных металлов в силицидах: Mn_3Si-Fe_3Si, Mn_3Si_2-Fe_3Si, MnSi-FeSi, CrSi-FeSi. Н. Груздева

22315. Построение поверхностей ограниченной растворимости в тройной системе методом микротвердости. Глазов В. М., Захаров М. В., Степанова М. В., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1956, № 1 162—164

Измерена микротвердость сплавов в системе Cu — Cr—Zr, отожженных при 700—1000° с последующей закалкой. Установлено, что добавки Zr значительно увеличивают растворимость Cr в Cu, а добавки Cr не влияют на растворимость Zr. Наличие изломов на изотермах «состав — микротвердость» позволило построить поверхности ограниченной растворимости Zn, Cr и их соединений в твердом α-р-ре на основе Cu. Н. Л.

22316. Некоторые свойства карбида циркония и его твердых растворов. Томбрель (Quelques propriétés du carbure de zirconium et de ses solutions solides. Tombrel T.), Colloq. nat. Gentre nat. rech. scient., 1955, № 10, 141—146; discuss 146 (франц.)

Для получения карбида Zr технич. двуокись Zr восстанавливалась сажей в атмосфере H_2 при 1800—2100°. Полученный этим путем карбид содержит свободный C, а также растворенные N и O (соответственно 1 и 2 атома на 100 атомов Zr); параметр решетки *a* 4,67 вместо 4,687 A для чистого ZrC. Восстановлением ZrO_2 в вакууме при 2450—2500° получают продукт, не содержащий заметных кол-в N и O; *a* = 4,685 A. Посредством термовесов Шевенара изучено окисление ZrC и TiC. Изучены сплавы C-W-Zr и C-W-Zr-Ti, изготовленные методом порошковой металлургии в графитовых печах под вакуумом при т-ре ~ 2000° с добавкой малых кол-в Co, который ускоряет взаимную диффузию компонентов, но не растворяется в твердых фазах. В виде таблиц и графиков представлена зависимость *a* от содержания WC в сплавах с ZrC и TiC и растворимость WC в ZrC и в сплаве ZrC = 3TiC в зависимости от т-ры между 1700 и 2550°. Б. Анваер

22317. О критической точке системы алюминий — цинк в твердом состоянии. Мюнстер, Загель (Über den kritischen Punkt in festen Zustand des Systems Aluminium — Zink. Münster A., Sagel K.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 10, 946—951 (нем.)

Рассмотрены новые теоретич. и эксперим. исследования крит. точки одно- и двухкомпонентных систем. Изложены результаты изучения крит. точки в системе Al — Zn. Измерена электрич. проводимость системы в интервале т-р 280—400° и конц-ий 25—50 ат.% Zn. На основании эксперим. результатов построены изотермы электрич. сопротивления и кривая расслоения с крит. точкой системы Al — Zn. Показано, что кривая расслоения в системе Al — Zn вблизи крит. точки не имеет горизонтального участка. Г. Бабкин

22318. Исследование рекристаллизации титана и его сплавов (1. Диаграммы рекристаллизации титана). Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Туранская А. Н., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1956, № 7, 111—114

Построены диаграммы рекристаллизации йодыдного и магниетермич. (марка ВТ1-Д) Ti, связывающие величину зерен металла со степенью деформации и т-рой последующего отжига или т-рой горячей деформации; также исследована рекристаллизация гидридно-кальциевого Ti при горячей прокатке. В связи с полиморфизмом Ti и разной способности α- и β-модификаций к росту зерен, каждую диаграмму рекристаллизации следует рассматривать состоящей из двух диаграмм, соответствующих температурным областям существования α-и β-Ti. Для α-Ti характерна мелкозернистая полиэдрич. структура, нечувствительность к скорости охлаждения после нагрева и наличие крит. величины зерен в результате отжига после холодной деформации на 2,5—7%. β-Ti характеризуется крупным зерном и большой чувствительностью к скорости охлаждения (появление зерен α′-фазы различных размеров и формы). Контуры границ зерен йодидного и магниетермич. Ti сохраняются при любой скорости охлаждения, а у гидридно-кальциевого — лишь при быстром охлаждении. Оптимальная т-ра отжига равна 650—850° в зависимости от чистоты Ti и степени деформации. В условиях ковки под копром или прокатки со скоростью 0,5 *м/сек* рекристаллизация в технич. Ti проходить не успевает. Д. Белащенко

22319. Фазовые превращения в богатых титаном сплавах никеля с титаном. Полонис, Парр (Phase transformations in titanium-rich alloys of nickel and titanium. Polonis D. H., Parr J. Gordon), J. Metals, 1956, 8, № 5, sec. 2, 531—536 (англ.)

Исследованы рентгенографически и микроструктурным методом и методом микротвердости образование и последующий распад метастабильных фаз в системе Ti — Ni (до 11 ат. % Ni). Закалка сплавов в струе гелия приводит к фиксации высокотемпературной β-фазы, тогда как менее резкая закалка в струе аргона приводит к образованию мартенситной α′-фазы; этот эффект наиболее заметен в сплаве с 6 ат. % Ni. Изотермич. распад α′-фазы происходит по р-ции $\alpha' \rightarrow \alpha + Ti_2Ni$, энергия активации которой 84 000 *кал/моль*. Распад остаточной β-фазы при изотермич. выдержке идет в две стадии согласно ур-нию $\beta \rightarrow \alpha'' \rightarrow \alpha + Ti_2Ni$. Неясно, является ли $\beta \rightarrow \alpha''$ процессом мартенситного или диффузионного типа. В стадии до 50% превращения скорость этой р-ции определяется образованием зародышей. Увеличение ширины линий на рентгенограммах и рост твердости свидетельствуют о возникновении структурных напряжений в стадии $\beta \rightarrow \alpha''$. Процесс распада $\alpha'' \rightarrow \alpha + Ti_2Ni$ аналогичен процессу $\alpha' \rightarrow \alpha + Ti_2Ni$. Энергия активации равна 71 000 *кал/моль*. Д. Белащенко

22320. Структура жидких силикатов. Парциальные молярные объемы и коэффициенты расширения. Бокрис, Томлинсон, Уайт (The structure of the liquid silicates: partial molar volumes and expansivities. Bockris J. O'M., Tomlinson J. W., White J. L.), Trans. Faraday, Soc., 1956, 52, № 3, 299—310 (англ.)

Измерены при 1400° плотности и коэфф. расширения двойных систем Li_2O — SiO_2, Na_2O — SiO_2 и K_2O — SiO_2. Приведена таблица мол. объемов v чистых компонентов при этой т-ре; отклонения v систем от аддитивности отрицательны. Найдено, что средний парциальный мол. объем $\bar{v}_{SiO_2}$ отличается от v чистого SiO_2 на 1—2% при содержании < 50 мол.% M_2O (M = Li, Na, K) и на ~7% при > 50 мол. % M_2O; при замене катиона $\bar{v}_{SiO_2}$ меняется мало. Изучены 2 точки в системах: 20% Li_2O, 20% Na_2O, 60% SiO_2 и 20% Li_2O, 20% K_2O, 60% SiO_2; найдено, что смеси ведут себя как идеальные и свойства системы зависят только от общего мол. содержания M_2O. Мол. коэфф. расширения пренебрежимо малы у систем, содержащих менее 12 мол.% M_2O, затем начинают быстро расти при повышении содержания M_2O (кривая вогнута к оси абсцисс). Для объяснения эксперим. фактов авторы принимают, что до 12% M_2O ионы M^+ заполняют случайным образом пустоты в каркасе Si — O, лишь слегка искажая структуру типа стеклообразного SiO_2; при 12% происходит нарушение непрерывного каркаса с образованием дискретных анионов силиката; в интервале 12—33% расплав представляет смесь различных дискретных анионов с общей ф-лой $(Si_nO_{2n+3})^{6-}$; при 33—50% — смесь колец $(Si_3O_9)^{6-}$ и $(Si_6O_{15})^{6-}$; в интервале 50—66% имеются цепочки состава $(Si_nO_{3n+1})^{(2n+2)-}$. Для интервала конц-ий 12—33% возможна другая модель, также согласующаяся с эксперим. фактами: дискретные островки SiO_2 диам. от 40 A (при 12%) до 10 A (при 33%), разделенные тонкими пленками примерного состава $M_2O \cdot 2SiO_2$ и образующие микрогетерогенную структуру; при повышении конц-ии M_2O эти островки переходят в упомянутые выше анионы. В. Урбах

22321. Фазовые соотношения в системе плагиоклаза. Обсуждение структур. Томисака (斜長石系の相關係. 構造論的考察. 富阪武士), 山口大學理學會誌. Ямагути дайгаку ригаккайси, Yamaguchi J. Sci., 1955, 6, 44—55 (япон.; рез. англ.)

Триклинные Na- и Ca-полевой шпаты образуют при высокой т-ре ряд смешанных кристаллов, имеющих небольшую область разрыва. Детальное обсуждение заслуживающих внимания данных привело к заключению, что ряды $NaAlSi_3O_8$ — $CaAl_2Si_2O_8$, устойчивые при высокой т-ре, отличаются по своей структуре от рядов, устойчивых при низкой т-ре. Триклинные Na-, Ca-полевые шпаты образуют при низкой т-ре ограниченные твердые р-ры, отличающиеся по структурному типу. Авторы обсуждали структуры этих модификаций, построили фазовую диаграмму. Они изучили интересную зависимость между структурой и термич. историей образцов, описали структурные состояния в функции от времени, т-ры и состава. Подчеркнуто, что происхождение и рост кристаллов плагиоклаза могут быть объяснены в результате тщательного исследования структурных соотношений в этой системе. С. Рубинчик

22322. О понижении и повышении точки замерзания расплавленного азотнокислого аммония. Сираи, Исибаси (On the freezingpoint depression and elevation of molten ammonium nitrate. Shirai Toshiaki, Ishiabashi Toshio), Scient. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, 1955, 5, № 2, 131—137 (англ.)

Исследовано изменение точки плавления NH_4NO_3 при добавлении нитратов, хлоридов, бромидов, йодидов, сульфатов и других солей. Для всех солей, за исключением сульфатов, имеет место линейная зависимость понижения точки плавления от молекулярной конц-ии.

Вычислены значения $\Delta T / N$ для отдельных ионов: Li^+ — 300; Na^+ — 268, K^+ — 102, Ag^+ — 248, Ca^{2+} — 373, Sr^{2+} — 294, Ba^{2+} — 275, Pb^{2+} — 260, F^- — 230, Cl^- — 168, Br^- + 28, J^- + 70, CNS^- — 183, SO_4^- ($N < 0{,}001$) + 700. На ряде примеров показана аддитивность этих величин. Величина $\Delta T / N$ зависит от разности радиусов Δr добавляемых ионов и ионов NH_4^+ и NO_3^-. Для большинства ионов эта зависимость может быть выражена ур-нием $\lg (\Delta T / N) = a / \Delta r + b$; $b = 2{,}56$; a различно для каждой группы ионов. Из ур-ния Клаузиуса — Клапейрона найдена теплота плавления NH_4NO_3, равная 1100 *кал/моль*. Б. Анваер

22323. Смешиваемость в системе TiO_2 — SnO_2. Падуров (Mischbarkeit im System Rutil-Zinnstein. Padurow N. N.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 17, 395—396 (нем.)

Система TiO_2 — SnO_2 изучена рентгенографически в интервале 900—1450°. В согласии с ранее опубликованными данными (Schusterius Carl, Z. techn. Phys., 1935, **16**, 640; РЖХим, 1955, 55737) установлено, что при т-рах > 1350° компоненты системы образуют непрерывный ряд твердых р-ров. Ю. Заверняев

22324. О твердых растворах в системах ZnS—MnS, ZnSe—MnSe и ZnTe—MnTe. Юца, Рабенау, Пашер (Über feste Lösungen in den Systemen ZnS/MnS, ZnSe/MnSe und ZnTe/MnTe. Juza Robert, Rabenau Albrecht, Pascher Gertrud), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **285**, № 1-2, 61—69 (нем.)

Исследовано образование смешанных кристаллов в Zn — Mn-сульфидах, селенидах и теллуридах. Препараты получались осаждением из водн. р-ров или нагреванием двойных смесей с последующим выдерживанием при 600°. ZnS растворяет до 10 мол.% MnS с образованием структуры обманки и до 43%, MnS с образованием структуры вюрцита. Выше 43% наряду со смешанными кристаллами, образуется чистый MnS с решеткой хлористого натрия. Электропроводность $\varkappa$ ($ом^{-1} \cdot см^{-1}$) смешанных кристаллов $< 10^{-8}$. В двухфазной области $\varkappa$ возрастает за счет образовавшегося MnS до $4 \cdot 10^{-3}$. В системе ZnSe — MnSe смешанные кристаллы структуры обманки образуются при содержаниях до 35% MnSe; далее до 50% MnSe образуются смешанные кристаллы с решеткой вюрцита. Последние под давлением легко переходят в структуру обманки. При содержании более 50% MnSe появляется вторая фаза чистого MnSe с решеткой NaCl. В двухфазной области возрастает до $1{,}6 \cdot 10^{-2}$. В системе ZnTe — MnTe область смешанных кристаллов типа обманки достигает 86% MnTe, после чего образуется чистый MnTe с решеткой NiAs. $\varkappa$ мешанных кристаллов возрастает от ZnTe ($\varkappa = 5 \cdot 10^{-7}$), имея максимум при 5 и минимум при 40 мол.% MnTe, оставаясь по порядку величины, близкой к $\varkappa$ ZnTe; в двухфазной области $\varkappa$ достигает 2. Соединение марганца с координационным числом 4 имеют очень низкую электропроводность, с координационным числом 6 — значительно более высокую. А. Грановская

22325. Диаграммы фазовых превращений RbCl—$ZnCl_2$ и CsCl—$ZnCl_2$. Марков Б. Ф., Панченко И. Д., Костенко Т. Г., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 3, 287—291

Визуально-политермич. методом изучены диаграммы плавкости систем RbCl — $ZnCl_2$ и CsCl — $ZnCl_2$. Первая характеризуется двумя конгруэнтно плавящимися соединениями $PbCl \cdot 2ZnCl_2$ и $ZnCl_2 \cdot 2RbCl$ с т. пл. 306 и 528° соответственно. Эвтектич. точкам соответствуют: 277° 83,0% $ZnCl_2$, 249° 52,5% $ZnCl_2$ и 510° 25% $ZnCl_2$. В системе CsCl — $ZnCl_2$ три конгруэнтно плавящихся соединения $CsCl \cdot 2ZnCl_2$, $ZnCl_2 \cdot 2CsCl$ и $ZnCl_2 \cdot 3CsCl$ имеют соответственно т. пл. 294, 601 и 560°. Эвтектич. точкам соответствует содержание $ZnCl_2$ (в мол. %): 268° 80, 263° 57,5, 535° 17,5, 556° ~25. Сопоставлением диаграмм плавкости систем, составленных из $ZnCl_2$ и хлоридов щел. металлов, показано, что при переходе от KCl — $ZnCl_2$ к CsCl — $ZnCl_2$ область кристаллизации соединений $ZnCl_2 \cdot 2MCl$ расширяется, и т-ра кристаллизации возрастает. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 6390. Н. Евсеева

22326. О полиморфизме нитратов рубидия и цезия и их взаимодействии с нитратом бария. Плющев В. Е., Маркина И. Б., Шкловер Л. П., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 4, 645—647

Методом термич. анализа исследован полиморфизм $RbNO_3$, $CsNO_3$ и систем $RbNO_3$ — Ba $(NO_3)_2$ (I), $CsNO_3$— — Ba $(NO_3)_2$ (II). Приведены кривые нагревания $RbNO_3$ и $CsNO_3$ со следующими характерными точками энантиотропных переходов различных модификаций: для $RbNO_3$ 164° ($\delta \to \gamma$), 219° ($\gamma \to \beta$),291° ($\beta \to \alpha$) и 314° (т. п.); для $CsNO_3$ 154° ($\beta \to \alpha$) и 414° (т. пл.). На диаграммах плавкости показано, что I и II относятся к эвтектич. типу с полиморфными превращениями $RbNO_3$ и $CsNO_3$. Эвтектич. точка I соответствует 71 мол. % $RbNO_3$ и 235°, II — 87 мол. % $CsNO_3$ и 310°. Г. Бабкин

22327. Некоторые свойства фарфоров и фазовые равновесия в тройных системах из окислов бериллия и циркония с окислами титана, церия и хрома. Ланг, Рот, Филмор (Some properties of porcelains and phase relations in the ternary systems of beryllia and zirconia with titania, ceria, and chromia. Lang S. M., Roth R. S., Fillmore C. L.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, **53**, № 4, 201—210 (англ.)

Продолжение ранее опубликованных работ (Geller R F., Yavorsky P. J., Steierman B. L. Creamer, J. Res. Nat. Bur. Standards 1946, **36**, 27, R. P. 1703; Lang S. M., Maxwell L. H., Geller R. F., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1949, **43**, 429, RP 2034; Lang S. M., Maxwell L. H., Burdick M. D., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1950, **45**, 366, RP 2147; Lang S. M., Fillmore C. L. Maxwell L. H., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1952, **48**, 298, RP 2316) по изысканию фарфоров, пригодных для замены металлич. лопаток турбин фарфоровыми. Результаты измерений сжимаемости, плотности, прочности на разрыв, модуля Юнга и других свойств фарфоров, получаемых в системах BeO — TiO_2 — ZrO_2, BeO — CeO_2 — ZrO_2 и BeO — Cr_2O_3 — ZrO_2, представлены в виде таблиц. Приведены экспериментально полученные и литературные данные о фазовых равновесиях в этих системах. Факторами, ограничивающими использование керамич. материалов при более высоких т-рах, чем т-ры, при которых используются металлы, авторы считают малые сопротивления тепловым и силовым ударом. Рассмотрено в общем виде выражение сопротивления тепловому удару $W \sim (\sigma_t / \alpha E) \cdot F (kt / \rho C l^2)$, где σ_t — прочность на разрыв, E — модуль Юнга, α — коэфф. линейного термич. расширения, F — неизвестная функция, K — теплопроводность, t — время, за которое развивается максим. усилие, ρ — плотность, C — уд. теплоемкость, l^2 — измеряемая площадь. Сделано заключение, что два образца одинакового размера (один пористый, а другой практически непроницаемый), приготовленные из одного и того же материала, обладают одинаковыми α, C и отношением Пуассона, но значения σ_t, K и ρ для пористого образца будут ниже. Указывается, что поиски образцов, состоящих из окислов и обладающих наилучшими механич. и термич. свойствами, наиболее перспективны среди пористых керамич. материалов. Е. Банашек

22328. К изучению системы Al_2O_3—SiO_2—ZrO_2. Будников П. П., Литваковский А. А., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 2, 267—270

Изучен богатый глиноземом участок системы $Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$ (I) для разработки технологии огнеупорного каменного литья (ОКЛ) улучшенного качества. Изучены т-ры плавления и фазовый состав закаленных образцов, содержащих от 95 до 50 вес. % Al_2O_3 и от 5 до 50% SiO_2 и ZrO_2. Определение т-р плавления смесей велось в микропечи, описанной ранее (Торопов Н. А., Галахов Ф. Я., Докл. АН СССР, 1951, 78, № 2, 299); точность определений т-ры ±20°. Закаленные сплавы изучались петрографически. Результаты проведенных исследований представлены диаграммой состояния системы I, построенной с использованием литературных данных. Авторы рекомендуют при выборе хим. состава ОКЛ в пределах системы I ориентироваться на содержание компонентов системы, отвечающее инвариантной точке: 53 вес.% Al_2O_3, 17 вес.% SiO_2, 30 вес.% ZrO_2, т-ра пл. 1800°. Требуемое содержание ZrO_2 может быть обеспечено при использовании циркона. Ю. Заверняев

22329. Изучение системы CaO—MgO—CO_2. Часть I. Термическая диссоциация кальцита, доломита и магнезита. Харкер, Татл (Studies in the system CaO — MgO — CO_2. Part I. The thermal dissociation of calcite, dolomite and magnesite. Harker R. I., Tuttle O F.), Amer. T. Sci., 1955, **253**, № 4, 209—224 (англ.)

При т-ре до 1100° и давл. до 3000 *кГ/см²* изучалась термич. диссоциация $CaCO_3$, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ и $MgCO_3$. Исходное в-во в Au-контейнере помещалось в специально сконструированный аппарат и нагревалось до определенной т-ры при заданном давлении CO_2. После выдерживания в течение некоторого времени в указанных условиях проба быстро охлаждалась; оптич. и рентгенографич. методами определялся ее фазовый состав. В результате исследования получена диаграмма $P - T$, на которой указаны области существования твердых фаз (кальцит, доломит и магнезит), образующихся в системе CaO — MgO — CO_2. И. Рассонская

22330. Необратимо взаимные системы сингулярного типа с расслоением из хлоридов, нитратов калия и серебра и из бромидов, нитратов калия и серебра. Лифшиц Г. М., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 20—26

Исследованная визуально-политермическим методом диаграмма плавкости системы K, Ag ‖ Cl, NO_3 включает семь полей кристаллизации: 4 компонентов и 3 соединений AgCl, KCl, $AgNO_3$, KNO_3, $AgNO_3 \cdot AgCl$, $AgNO_3 \cdot KNO_3$, $KNO_3 \cdot KCl$. Компоненты KNO_3 и AgCl полностью не смешиваются в расплавленном состоянии, что сохраняется и в тройной системе. Область расслаивания занимает 52% площади квадрата взаимной системы, налагаясь, в основном, на поле кристаллизации AgCl и частично на поле KCl. Коннода, соответствующая высшей т-ре кристаллизации в области расслаивания, совпадает с диагонально KNO_3 — AgCl. Нонвариантные точки системы: эвтектические при 113 и 315°, переходные при 122 и 317,5°. Диаграмма поверхности ликвидуса системы K, Ag ‖ Br, NO_3 также имеет семь полей кристаллизации: 4 компонентов и 3 соединения $AgNO_3 \cdot AgBr$, $AgNO_3 \cdot KNO_3$, $KNO_3 \cdot KBr$. Область расслаивания, налагающаяся на поле кристаллизации AgBr, занимает 54% от площади квадрата. Коннода, отвечающая высшей т-ре кристаллизации в области расслаивания, также совпадает с диагональю KNO_3 — AgBr. Нонвариантные точки взаимной системы: эвтектические 119 и 322°, переходные 127 и 331°. Н. Евсеева

22331. Изучение растворимости хлористого бария в присутствии хлористого кальция. Голуб А. М., Килимник Г. М., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 1, 17—22

Изучена растворимость (P) $BaCl_2$ (I) в присутствии от 3 до 33 вес.% $CaCl_2$ (II) при т-рах 24—70°. Показано, что P I с увеличением конц-ии II сильно понижается, становясь при 33 вес.% последнего очень малой величиной (0,05 вес.% при 24°). Характер изменения P I указывает на отсутствие образования хлоридных комплексов Ba в р-ре, одновременно содержащем I и II. С повышением т-ры P I более резко возрастает при малых конц-иях II и почти не изменяется в конц. р-рах II. На основании качеств. изучения твердой фазы системы авторы рекомендуют для получения чистого I выделение продукта вести из нагретых р-ров (выше 30—40°) при невысоких конц-иях II (не выше 30—33%). Ю. Заверняев

22332. Равновесие жидкость — твердое тело двойной системы воды — KOH. Koth-Agag, Мишо (Les équilibres liquide-solide du système binaire eau-potasse. Cohen-Adad Roger, Michaud, Maurice), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 21, 2569—2571 (франц.)

Кривая ликвидуса системы H_2O — KOH (I) впервые прослежена для всего интервала конц-ий. Подтверждено существование обнаруженных ранее эвтектических точек и найдены следующие их координаты: лед — $KOH \cdot 4H_2O$ (—62,8°, 30,9 вес.% I), $KOH \cdot 4H_2O$ — $KOH \cdot 2H_2O$ (—34,0° и 45,2 вес.% I), $KOH \cdot H_2O$ — KOH (99° и 87 вес.% I); гидрат $KOH \cdot 4H_2O$ плавится конгруэнтно при —33,7°. Точка превращения $KOH \cdot 2H_2O$ — $KOH \cdot H_2O$ соответствует 33° и 58,1 вес. % I. Установлено существование нового гидрата $KOH \cdot 5H_2O$, а также соединения с большим содержанием KOH, природа которого пока не выяснена. Указанное Диогеновым (ДАН СССР, 1951, **78**, 697) превращение при 375° не обнаружено. В. Урбах

22333. Растворимость воздуха в рассолах при высоких давлениях (1000—3500 фунтов на кв. дюйм и 25—65°). Эйкелберджер (Solubility of air in brine at high pressures. At 1000 to 3500 pounds per square inch gage and at 25° to 65°C. Eichelberger William C.), Industr. and Engng Chem. 1955, **47**, № 10, 2223—2228 (англ.)

Изучена растворимость воздуха в р-рах NaCl, а также воздуха и азота в воде. Подробно описана конструкция прибора и техника работы. Результаты по определению растворимости воздуха в рассолах, содержащих до 300 *г/л* NaCl при т-рах 25,45 и 65° и давл. от 70 до 250 *атм*, представлены следующими ур-ниями: $\lg S_{25°} = 0,8067 \ \lg P - 0,00243 \ X - 2,3708$; $\lg S_{45°} = 0,8241 \ \lg P - 0,00215 \ X - 2,5130$: $\lg S_{65} = 0,8453 \ \lg P - 0,00202 \ X - 2,6318$, где S — растворимость воздуха в *мл* на *мл* рассола, P — давление в фунтах/кв. дюйм, X — конц-ия рассола в *г/л*. Для 55° приведено ур-ние, приложимое к области от 175 до 250 *атм* и конц-ий от 30 *г/л* до насыщения: $\lg S_{55°} = 0,7705 \ \lg P - 0,00208 \ X - 2,3580$. Измерена также растворимость азота в воде при 65° и давл. от 71 до 206 *атм*. Полученные данные удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе (Saddington A. W., Krase N. W., J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, 353) Б. Анваер

22334. Устойчивость минералов в системе ZnO — SiO_2—H_2O. Рой, Мамптон (Stability of minerals in the system ZnO — SiO_2 — H_2O. Roy Della M., Mumpton F. A.), Econ Geol., 1956, **51**, № 5, 432—443 (англ.)

Гидротермальным методом исследовано фазовое равновесие системы ZnO — SiO_2 — H_2O в интервале 130—780° при давл. 35—2800 *кГ/см²*. Определены области устойчивого равновесия этой системы для различных минералов, встречающихся в природных условиях в окисленных зонах свинцовых и цинковых отложений. Найдено, что до 250° при давл. 1400 *кГ/см²* гемиморфит устойчив. Выше этой т-ры в равновесии находятся виллемит и вода. Сауконит устойчив до 210°, хотя природный сауконит, содержащий глинозем, устойчив до т-ры, лежащей на ~ 125° выше. До сих пор остается невыясненным равновесие $Zn(OH)_2 \rightleftarrows$

$\rightleftarrows$ ZnO + H_2O, поэтому имеет существенное значение изучение р-ции $ZnCO_3 \rightleftarrows ZnO + CO_2$ для определения миним. т-ры образования цинкита. Т. Шашкина

22335. Растворимость йодата серебра в йодатных растворах. Йодатные комплексы серебра. Реньер, Мартин (The solubility of silver iodate in iodate solutions. Iodato complexes of silver. Renier James J., Martin Don S., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1833—1837 (англ.)

Методом радиохим. колич. анализа определена растворимость $AgJO_3$ в водн. р-рах, содержащих различные конц-ии $LiJO_3$, и в растворах, содержащих $LiClO_3$ и $LiJO_3$ и обладающих постоянной ионной силой, равной 1,00. Для 25,0, 35,0 и 50,0° найдены следующие значения произведений растворимости: $(3,0 \pm 0,15)\cdot 10^{-8}$; $(6,3 \pm 0,3)\cdot 10^{-8}$; $(17,4 \pm 1)\cdot 10^{-8}$. Для более высоких конц-ий JO_3^- показано существование двух равновесий: 1) $Ag^+ + JO_3^- \rightleftarrows AgJO_3$ с $\Delta F^0_{35^\circ} = -1,13 \pm 0,18$ *ккал/моль* и $\Delta H^0_{35^\circ} = 5,1 \pm 4,5$ *ккал/моль*; 2) $Ag^+ + 2JO_3^- \rightleftarrows Ag(JO_3)_2^-$ с $\Delta F^0_{35^\circ} = -2,53 \pm 0,04$ *ккал/моль* и $\Delta H^0_{35^\circ} = -5,20 \pm \pm 0,79$ *ккал/моль*. С. Бык

22336. Растворимость кварца в растворах солей щелочных металлов под давлением выше критической температуры. Вьяр, Сабатье (Solubitité du quartz, dans des solution de sels alcalins, sous pression au-dessus de la température critique. Wyart Jean, Sabatier Germain), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 22, 2157—2159 (франц.)

Растворимость (Р) кварца изучалась при 500° и давл. 500 *бар* в разб. р-рах 0,01 н.—0,07 н.) карбонатов, хлоридов и фторидов Li, Na и K. В присутствии карбонатов Р кварца сильно возрастает и в изученной области пропорциональна конц-ии соли. Р выше в р-рах K_2CO_3 и меньше в р-рах Li_2CO_3. В р-рах NaOH Р также возрастает. Повышение Р авторы объясняют образованием ионов $SiO(OH)_3^-$ и $SiO_2(OH)_2^{2-}$. В р-рах хлоридов увеличения Р не наблюдается. В р-рах KF Р кварца близка Р в Na_2CO_3 при равных конц-иях. В р-рах LiF и NaF Р вначале повышается, а потом падает. И. Рассонская

22337. Образование комплексных соединений между хлористым калием и хлоридами щелочно-земельных металлов. Часть V. Бос, Сривастава (Formation of complex compounds between potassium chloride and alkaline earth chlorides. Pt. V. Bose P. C., Srivastava L. N.), Z. phys. Chem. (Leipzig), 1955, **205**, № 1/2, 96—102 (англ.)

Метод определения состава комплексных соединений основан на зависимости скорости ультразвуковых волн, проходящих через р-р, от соотношения конц-ий взаимодействующих в-в. Скорость ультразвука (v) в жидкости измерялась методом диффракции света с длиной волны 4960,3 А. Кривые зависимости v от конц-ии $SrCl_2$ при постоянной конц-ии KCl имеют 4 минимума, положение которых указывает на образование 4 комплексов: $3KCl\cdot 2SrCl_2$; $KCl\cdot SrCl_2$; $3KCl\cdot 4SrCl_2$ и $2KCl\cdot 3SrCl_2$. При соответствующих этим соединениям составах р-ров кривые зависимости адиабатич. сжимаемости от конц-ии $SrCl_2$ имеют максимумы. В системе $KCl - BaCl_2 - H_2O$, судя по положению минимумов на кривой зависимости v от конц-ии $BaCl_2$, образуются 7 комплексов следующего состава: $4KCl\cdot BaCl_2$; $3KCl\cdot BaCl_2$; $2KCl\cdot BaCl_2$; $3KCl\cdot 2BaCl_2$; $KCl\cdot BaCl_2$; $2KCl\cdot 3BaCl_2$ и $KCl\cdot 2BaCl_2$. Кривые зависимости адиабатич. сжимаемости от конц-ии $BaCl_2$ имеют изломы, положение которых отвечает составу вышеуказанных 7 комплексов. Часть IV, см. РЖХим, 1956, 42619. Н. Полянский

22338. Исправление к статье: Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Линшиц Л. Р. «Критические явления в системе триэтиламинвода», Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 1, 4

К РЖХим, 1956, 18735.

22339. Показатели преломления растворов декстрозы при 15 и 30°. Янг, Джонс (Refractive indices of dextrose solutions between 15 and 30°. Young Frank E., Jones Francis T.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1954, **37**, № 4, 932—938 (англ.)

Определены показатели преломления (n) р-ров, содержащих до 84,4% декстрозы, между 12—41°. Приведены ур-ния, дающие зависимость n от конц-ии декстрозы (P), и таблицы, позволяющие быстро определить P по значениям n между 15—30°. С. Рубинчик

22340. Исследование реакции комплексообразования нитрилов с другими органическими соединениями. Тронов Б. В., Стрельникова Н. Д., Изв. Томского политехн. ин-та, 1956, **83**, 98—101

Ранее описанным электрохим. методом (Тронов Б. В., Кулев Л. П., Изв. Томского политехн. ин-та, 1948, **64**, 3—87) исследовано 13 двойных систем в толуоловом р-ре при 20—22° (электроды из натрия и платины). Одним из компонентов двойных систем являлись бензонитрил или изовалеронитрил, а вторым — изовалериановая или бензойная к-ты, фенол, нормальный бутиловый спирт, изоамиловый спирт, триизоамиловый эфир борной к-ты, ацетон, нитрометан, ортонитротолуол, пиридин, бензамид. Почти во всех стистемах наблюдалось повышение э. д. с., что указывает на наличие комплексообразования. У нитрилов преобладает электронно-акцепторный тип комплексообразования. Л. Антонова

22341. Спектрофотометрическое определение растворимости кумола в воде кинетическим методом. Глу, Робертсон (The spectrophotometric determination of the solubility of cumene in water by a kinetic method. Glew D. N., Robertson R. E.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 332—337 (англ.)

Кинетическим методом проведено спектрофотометрич определение растворимости кумола в воде в интервале 25—80°. Спектрофотометрирование водн. р-ров кумола проводилось в кварцевой циркуляционной кювете; по данным кинетич. измерений определены константы равновесия. Температурная зависимость растворимости представлена ур-нием $\lg x_2^0 = 4298,88/T + 34,6369 \lg T - -105,04408$, где x_2^0 — мольная доля кумола в насыщ. водн. р-ре. Для равновесия кумол (жидк.) $\rightleftarrows$ кумол (насыщ. р-р) при $T = 298,16°$ $Kx_2^0 = 1,206 \pm 0,012\cdot 10^{-5}$, $\Delta G_1^0 = +6708 \pm 6$ *кал/моль*; $\Delta H_1 = +852 \pm 84$ *кал/моль*; $\Delta S_1^0 = -19,64 + 0,25$ энтр. ед., $\Delta C_{p_1} = +68,80$ *кал/град моль*, где ΔG_1^0, ΔS_1^0 и т. д. — стандартные изменения свободной энергии, энтропии и т. д. при переносе одного моля жидкого кумола в водн. р-р. Водн. р-ры кумола характеризуются большими положительными отклонениями от закона Рауля. Температурная зависимость константы Генри (p_2^0 / x_2^0) системы кумол — вода представлена ур-нием $\lg p_2^0/x_2^0 = -7763, 72/T - -42,9215 \lg T + 137,82435$. Полученные результаты рассмотрены с точки зрения теории неионизированных водн. р-ров. С. Бык

22342. Светопоглощение двойных систем. Усть-Качкинцев В. Ф., Любимова А. В., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1955, **9**, № 4, 101—112

Установлена зависимость оптич. плотности от конц-ии и выведены основные типы диаграмм светопоглощения для нормальных двойных систем. Полученные выводы экспериментально подтверждены на системах: нитрозобензол (I) — цимол, I — ксилол, I — бензол. Рассмотрены в общем виде основные закономерности, которые должны быть свойственны диаграммам светопоглощения двойных систем с хим. взаимодействием. Приведены результаты эксперим.

изучения светопоглощения в системах *о*-нитрофенол — пиперидин (II) и *м*-нитрофенол — II. Ю. З.

22343. Рассеяние рентгеновских лучей в двойных жидких смесях: системы пиридин — жирная кислота. Лакшманан (X-ray diffraction by binary liquid mixtures: pyridine-fatty acid systems. Lakshmanan B. R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1936, **A43**, № 3, 152—155 (англ.)

Исследовано рассеяние рентгеновских лучей в р-рах двойных систем, образованных пиридином (**I**) с муравьиной, уксусной и пропионовой к-тами. **I** дает на рентгенограмме одно резкое диффракционное кольцо (К), во всех смесях **I** с к-тами на рентгенограммах обнаружено по 2 К, причем с ростом конц-ии к-ты диаметры К уменьшаются, а на кривых зависимости диаметра К от состава имеются точки перегиба. Автор считает, что во всех трех системах имеет место комплексообразование, которое и обусловливает появление дополнительного К. Н. Лужная

22344. Растворимость и парциальный молальный объем йода в перфтор-*н*-гептане. Глу, Хилдебранд (The solubility and partial molal volume of iodine in perfluoro-*n*-heptane. Glew D. N., Hildebrand J. H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 616—618 (англ.)

Исследована растворимость J_2 в перфтор-*н*-гептане в интервале от —11,6 до +65°. Описаны методика измерений и аппаратура. Содержание J_2 в насыщ. р-рах в интервале от —10 до +30° определялось спектрофотометрически с использованием заранее полученной калибровочной кривой. Для интервала от +30 до +65° содержание J_2 определялось непосредственным титрованием 0,01 н. р-ром тиосульфата натрия. На основании эксперим. данных методом наименьших квадратов получено ур-ние растворимости J_2 в перфтор-*н*-гептане $\lg x_2 = 2246{,}2/T + 3{,}7886$, где x_2 — мол. доля растворенного йода, T — т-ра в °К. Вычислены парц. молальная теплота растворения йода (10,274 ± ± 5 *кал/моль*) и парциальная молальная энтропия (34,39 энтр. ед.). Двухколенным прецизионным пикнометром при 25° измерены плотность р-ра J_2 в перфтор-*н*-гептане и плотность чистого р-рителя. Парциальный молальный объем J_2, растворенного в перфтор-*н*-гептане 100 *мл/моль*. С. Бык

22345. Физико-химический анализ в растворах и расчет выходов реакций взаимодействия. 2. Взаимодействие карбоновых кислот и фенолов с нитробензолом. Измайлов Н. А., Парцхаладзе К. П., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 2, 167—172

Методом криоскопич. измерений исследовано взаимодействие карбоновых к-т и фенолов с нитробензолом (**I**). По отклонению значений депрессии т-ры от аддитивности авторы делают вывод об образовании соединений типа АВ между **I** и изученными к-тами и фенолами. Показано, что степень взаимодействия меньше, чем в случае тех же систем с ацетонитрилом (сообщение 1, РЖХим, 1957, 3760). Построены диаграммы состав — выход, рассчитаны константы нестойкости образующихся соединений. Н. Лужная

22346. Исследование фазовых равновесий системы нафталин — β-метилнафталин. Караваев Н. М., Зыков Д. Д., Гарбер Ю. Н., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 2, 176—181

Для определения числа теоретич. тарелок лабор. ректификационных колонн предложена система нафталин (**I**) — β-метилнафталин (**II**). Найдено, что кривая зависимости т-ры кристаллизации от состава системы **I—II** имеет эвтектич. характер. Эвтектич. сплав содержит 28 вес. % **I** и кристаллизуется при 24°. Исследованы фазовые равновесия жидкость — пар системы **I—II** и определен средний коэфф. обогащения системы *K*-1,5. К. Кранчевич

22347. Растворимость йода и фенантрена в фторуглеводородах. Мак-Лафлин, Скотт (Solubilities of iodine and phenanthrene in hydrofluorocarbons. McLaughlin Edward P., Scott Robert L.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 674—676 (англ.)

Синтезированы 1-гидроперфторгептан и 1,8-дигидроперфтороктана, измерены их плотности, показатели преломления и диэлектрич. постоянные. Давления пара $C_7F_{15}H$ и $C_8F_{16}H_2$ измерены статич. методом в интервале 25—50°. Описанным ранее методом (РЖХим, 1956, 32089) исследована растворимость йода и фенантрена в указанных фторуглеводородах при 25,00 ± 0,02° и вычислены их коэфф. активности γ. При помощи ур-ния $\ln \gamma_2 = V_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1^2 / RT$, где γ_2 — коэфф. активности компонента 2 (растворенного в-ва), V_2 — его молярный объем, φ_1 — объемная доля компонента 1 (р-рителя), δ — «параметр растворимости» компонента, вычислены $\delta_{C_8F_{16}H_2} = 6{,}2$, $\delta_{C_7F_{15}H} = 5{,}8$ (растворенное в-во J_2); $\delta_{C_8F_{16}H_2} = 6{,}0$; $\delta_{C_7F_{15}H} = 5{,}5$ (растворенное в-во $C_{14}H_{10}$). Для обоих р-рителей был экспериментально подтвержден прямолинейный характер зависимости $\lg p$ (*мм.*) от $(1/T)$, что позволило вычислить молярные теплоты испарения (ΔH, исп.) для 25°. По ф-ле $\delta \approx (\Delta H, \text{исп.}) - RT) / V]^{1/2}$ вычислены «термодинамич.» значения «параметров растворимости» $\delta_{C_7H_{15}H} = 6{,}26$ *кал*$^{1/2}$ *см*$^{-3/2}$ и $\delta_{C_8F_{16}H_2} = 6{,}33$ *кал*$^{1/2}$ *см*$^{-3/2}$. Вычислен дипольный момент $C_7H_{15}H$: $\mu = 1{,}75$ *D*. С. Бык

22348. Влияние концентрации на коэффициенты извлечения растворителя из галоидных соединений некоторых трехвалентных металлов. Салдик (Concentration effects on solvent extraction coefficients of some trivalent metal halides. Saldick Jerome), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 500—501 (англ.)

Рассмотрены равновесия в органич. и водн. фазах, содержащих галогенид трехвалентного металла и галоидоводородную к-ту. Выведено соотношение, показывающее, что коэфф. распределения (экстракции) металла увеличивается при малых его конц-иях и малых конц-иях добавляемой к системе экстрагируемой к-ты (напр., хлорной). Таким образом, формальное рассмотрение приводит к заключению, что изменения коэфф. распределения обусловлены изменениями кислотности органич. фазы. Ю. Вырский

22349. Экстрагирование неорганических солей 2-октанолом. II. Хлориды и бромиды кобальта (II) и никеля (II). Влияние электролитов. Мур, Гудрич, Гутман, Слезак, Иейтс (Extraction of inorganic salts by 2-octanol. II. Cobalt (II) and nickel (II) chlorides and bromides. Effect of electrolytes. Moore T. E., Goodrich R. W., Gootman E. A., Slezak B. S., Yates Paul C.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 564—567 (англ.)

Экспериментально определены коэфф. распределения $CoCl_2$, $NiCl_2$ и $CoBr_2$ между водной фазой и 2-октанолом в присутствии электролитов с общим анионом. Найдено, что в случае $CoCl_2$ промотирующее экстракцию действие электролитов на экстракцию зависит от вводимого хлорида и уменьшается в ряду $HCl > LiCl > CaCl_2 > AlCl_3$ или $(CH_3)_4NCl$. При равных условиях $CoBr_2$ экстрагируется 2-октанолом легче, чем $CoCl_2$, что объясняется большей величиной иона Br^- по сравнению с Cl^-, так как по ур-нию Борна работа переноса иона из воды в р-ритель с более низкой диэлектрич. постоянной изменяется обратно пропорционально размеру иона. Различие в экстрагируемости $CoCl_2$ и $NiCl_2$ 2-октанолом объясняется образованием недиссоциированных молекул $CoCl_2$ и уменьшением коэфф. активности $CoCl_2$, в неводной фазе

с увеличением конц-ии промотирующего экстракцию электролита. Часть I см. РЖХим, 1956, 64569.

В. Васильев

22350. Тройная система H_2O—HCl—CH_3COOH. Равновесие жидкость — пар. Пегораро, Гульельми (Sistema ternario H_2O—HCl—CH_3COOH. Equilibrio liquido — vapore. Pegoraro Mario, Guglielmi Guido), Chimica e industria, 1956, 38, № 6, 480—483 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследовано равновесие жидкость — пар в тройной системе H_2O—HCl—CH_3COOH в интервале давл. 741,4—760,5 *мм* рт. ст. Опыты проводились на приборе, описанном ранее (Othmer D. F., Analyt. Chem., 1948, 20, 763). Исходные трехкомпонентные смеси готовились в виде серий р-ров, содержащих CH_3COOH до 25%, при различных конц-иях HCl. Анализ равновесных фаз проводился по показателю преломления при $20{,}0 \pm 1°$ и плотности при $25 \pm 0{,}1°$. Эксперим. данные представлены в виде таблицы и графиков. Вычислены относительные летучести α (1) (HCl/H_2O) α (2) (CH_3COOH/H_2O) и α (HCl/CH_3COOH). Показано, что α (1) и α (2) у тройных смесей больше, чем у соответствующих бинарных.

С. Бык

22351. Равновесие в системе амин — вода — едкая щелочь. I. Взаимная растворимость в системе диэтиламин — вода — гидроокись натрия. Исигуро, Какума, Окумура (アミン－水－苛性アルカリ系の平衡. 第 報. ジエチルアミン－水－苛性ソーダ系の相互溶解度. 石黒裝雄,加久間元之助,奥村晃一郎),藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 12, 1391—1394 (япон.; рез. англ.)

Построены равновесные диаграммы системы диэтиламин — вода — едкий натр при 0, 20 и 40°. Диэтиламин и вода образуют р-ры, смешивающиеся полностью; добавление NaOH приводит к расслаиванию. С повышением т-ры взаимная растворимость падает и, таким образом, возрастает дегидратационное влияние NaOH. В системах одинакового состава конц-ия диэтиламина в верхнем слое тем выше, чем выше т-ра. Определен состав десяти сопряженных р-ров при 0, 20 и 40°. Согласно этим результатам NaOH не растворяется в верхнем (диэтиламиновом) слое, когда конц-ия NaOH достигает некоторого значения, и диэтиламин не растворяется в нижнем (щел.) слое. Конц-ия диэтиламина в верхнем слое, сосуществующем с насыщ. р-ром NaOH, близка к 100%. Пользуясь бинодальними кривыми и коннодами, полученными для этой трехкомпонентной системы, можно найти удобный метод обезвоживания или выделения органич. аминов.

С. Рубинчик

22352. Номограмма установления химического равновесия в системе этилен — этанол — вода. Новосад (Nomogram pro stanovení chemické rovnováhy v systému ethylen — ethylalkohol — voda. Novosad Zdeněk), Chem. průmysl, 1955, 5, № 2, 72—74 (чеш.)

Предлагается номограмма для определения состава равновесных фаз в системе этилен — этиловый спирт — вода при давл. 70—350 *ата*, т-рах 200—400° и молярном отношении $H_2O : C_2H_4$ до 3,7.

П. Чигак

22353. Равновесие жидкость — жидкость в тройных системах: вода — жирная кислота — растворитель. Рао, Рао (Ternary liquid equilibria: water — fatty acid — solvent systems. Rao M. Raja, Rao C. Venkata), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 6, 269—276 (англ.)

Равновесие жидкость — жидкость исследовано в пяти тройных системах: пропионовая к-та — вода — р-ритель (гексан (I), циклогексан (II), циклогексен (III), толуол (IV), тетрахлорэтилен (V)). Равновесие изучалось при $31 \pm 0{,}05°$ по методу, описанному ранее (Othmer D. F. и др., Industr. and Engng Chem. (Industr.) 1941, 33, 1940). Данные по взаимной растворимости, использованные при построении бинодальной кривой, были получены методом помутнения. Определены составы сопряженных р-ров и проведена корреляция полученных данных по методам Отмер — Тобиаса и Ханда и Бахмана. Для каждой системы найдены составы крит. точек растворения. Построена диаграмма равновесного распределения пропионовой к-ты в органич. и водн. слоях. На основании эксперим. и литературных данных показано, что площадь гетерог. области на треугольной диаграмме растворимости возрастает в следующем порядке: бензол > > IV > III > II > I.

С. Бык

22354. Изучение пиридинатов солей никеля в растворах. I. Система азотнокислый никель — пиридин — ацетон. Назарова Л. В., Аблов А. В., Уч. зап. Кишиневского ун-та, 1954, 14, 45—51

Методом определения оптич. плотности р-ров показано, что в системе азотнокислый никель (I) — пиридин (II) — ацетон (III) образуются два комплексных соединения: $Ni(NO_3)_2 \cdot Py$ (IV) и $Ni(NO_3)_2 \cdot 2Py$ (V). Обнаружено, что образование V происходит не непосредственно из I и II, а ступенчато, через IV. Определено приближенное значение константы нестойкости IV, равное $2{,}9 \cdot 10^{-3}$.

К. Кранчевич

22355. Фазовые превращения в продажных парафинах. Рефрактометрическое исследование. Джонсон (Phase transformations in commercial paraffin waxes. A refractometric study. Johnson Julian F.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 5, 1046—1048 (англ.)

Измеряя показатели преломления *n* (с точностью $\pm 0{,}0002$ для жидкого и $\pm 0{,}0004$ для твердого состояния) продажных парафиновых восков (в области 15—93°; $\pm 0{,}04°$), автор подтвердил наличие превращений в твердом состоянии, аналогичных превращениям у чистых *н*-парафинов близкого мол. веса. Определены области и точки превращения. Значения показателей преломления не являются абсолютными величинами по причине трудности калибровки рефрактометра при повышенных т-рах. Изучена диаграмма состояния *н*-октанозан ($C_{28}H_{66}$) — *н*-дотриаконтан, n-$C_{28}H_{58} = 220 \cdot 10^{-4}$ (при т-ре превращения). Температурные значения точек превращения и плавления чистых компонентов и различных образцов восков, определенные по аномалиям на кривых *n* — т-ра, хорошо совпадают с данными, полученными по кривым охлаждения. Расчет плотности по ф-ле Лоренц-Лоренца дает результаты, совпадающие с литературными данными с точностью до 1%. Метод удобен для изучения фазовых диагрмм, так как требует малых кол-в в-ва и дает возможность идентифицировать твердые фазы.

С. Рубинчик

22356 Д. Образование некоторых фторметаллатов в растворе. Виноградова А. Д. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т общ. и неорган. химии АН СССР, М., 1956

См также: Фазовые переходы 22049, 22062, 22075, 22116, 22190—22192, 22662. Термодинамика: кристаллов 22069, 22098—22102, 22117, 22119—22122, 22153; жидкостей 22201, 22203, 22204, 22459—22462, 22489, 22495. Ур-ния состояния 22209, 22210, 22421. Равновесие 22465, 22623, 22626, 22627, 22629, 22639, 22647, 22648, 22650, 22653. Физ-хим. анализ систем: металлич. 22046, 22048, 22050, 22053, 22066, 22108, 22112; неорганич. 22051, 22063, 22103, 22152, 22487, 22632, 22655, 22656, 23875, 23892; органич. 22484, 22499, 22530, 22548, 23271, 23276. Приборы и методы 22544, 23628, 23885. Др. вопр. 21895, 22010, 22033, 22475, 22505, 22529, 22540, 22542, 25505, 25510, 25513, 25521, 25522, 25533; 6870Бх.

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

22357. **Измененная теория переходного состояния для скоростей реакций. Матсен** (Modified transition state theory of reaction rates. Matsen F. A.), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 2, 165—168 (англ.)

В предположении, что координата р-ции отделяется в гамильтониане системы $A + B \rightarrow C + D$, рассматривается переход изображающей точки через потенциальный барьер. Скорость р-ции $k = \chi\Gamma \exp(-E_R / kT)$ (E_R — энергия активации, Г — отношение сумм состояний активного комплекса и исходных в-в; χ — коэфф. переноса, получающийся усреднением по тепловому распределению уд. коэфф. переноса γ). Величину γ можно разложить на 2 множителя ρ и k_A (k_A — доля активированных молекул, переходящих в конечное состояние, а ρ — плотность импульсов вблизи вершины барьера). При квазиклассич. рассмотрении $\rho = 1$ при $p^2 / 2m \geqslant E_R$ и $\rho = 0$ при $p^2 / 2m < E_R$ Для модели потенциального ящика $\rho = \delta(p - nh / 2\Delta q) / 2$, где Δq — ширина барьера. Обе эти плотности приводят к одному выражению для полной скорости $k = k_A (kT/h) \times \times \Gamma \exp(-E_R/kT)$. Решается задача для прямоугольного потенциального барьера, причем полученная плотность ρ стремится к 1 при $p \rightarrow \infty$ и к $\delta(1 - nh / 2\Delta q)$ при $p^2 / 2m \rightarrow E_R$. В этом случае $k = k_A \lambda\Gamma (kT / h) \exp \times \times (-E_R/kT)$ и $\lambda = (4\,kT)^{1/2}/[E_R^{1/2} + E_P^{1/2}]\,[1 + 9\,kT/4E_RE_P]$, где E_R и E_P — энергетич. высоты барьера со стороны исходных в-в и со стороны продуктов. Е. Никитин

22358. **Влияние продуктов на передачу энергии в мономолекулярных реакциях. Волп, Джонстон** (Effect of products of energy transfer rates in unimolecular reactions. Volpe Milton, Johnston Harold S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 3910—3911 (англ.)

Скорость мономолекулярной р-ции $A \rightarrow B + C$ при низких давлениях определяется скоростью активации $A \rightarrow A^*$, которая зависит от распределения по энергиям молекул инертного газа и продуктов р-ции. Если продукты р-ции обладают большей эффективностью активации, чем инертный газ, то отношение истинной скорости р-ции к скорости р-ции в начальный момент k_0 характеризует это различие. Выводится ур-ние для $k(f)/k_0$ в функции от давления инертного газа M и первоначальной конц-ии [A]. Вид ур-ния существенно зависит от интервалов времени между последовательными измерениями. Е. Никитин

22359. **Метод анализа кривой давление — время реакций в газовой фазе. Пасфилд, Уэринг** (A method for analyzing pressure — time curves of gas phase reactions. Pasfield William H., Waring Chas. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2698—2700 (англ.)

Для выяснения механизма и констант скоростей газовых р-ций предлагается аппроксимировать кинетич. кривую рядом по $t: p = a_0 + a_1t + a_2t^2 + ...$, где коэфф. a_κ связаны с соответствующими производными от p по t. Эта аппроксимация может быть проведена, напр., методом наименьших квадратов. С другой стороны, все производные по времени в начальный момент могут быть вычислены из кинетич. ур-ний повторным дифференцированием. Такое выражение приводит к связи коэфф. a_k с начальными условиями р-ции — давлением и т-рой, а также устанавливает определенные связи между a_k, зависящие от механизма р-ции. Метод иллюстрируется р-цией распада и последовательной р-цией типа $A \rightarrow r_1 B + C$, $A + + C \rightarrow r_2 D$. Е. Никитин

22360. **Метод определения кинетических уравнений для р-ций, в которых неизвестна концентрация реагирующего вещества. Флинн** (A method for determining rate equations for reactions in which the concentration of the reactant is unknown. Flynn Joseph H.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 9, 1332—1333 (англ.)

Предлагается метод определения констант р-ций для которых экспериментально не устанавливается конц-ия реагирующего в-ва (или продукта р-ции). Предполагается, что кинетич. ур-ние можно записать в форме $dx / dt = k(a - x)^n$, соответствующей эффективному порядку р-ции n. Из этого ур-ния, а также из его проинтегрированной формы можно исключить неизвестную конц-ию x, что приводит к выражениям: $[dx / dt]^{1-n|n} = (n - 1)\,k^{1|n}\,t + k^{1-n|n}\,a^{1-n}$ для $n \neq 1$ и $\lg dx / dt = 0{,}4343\ \ kt + \lg ak$ для $n = 1$. Построение прямых в соответствующих координатах позволяет определить a и k. Е. Никитин

22361. **Приближения в кинетике последовательных реакций. Мак-Даниэл, Смут** (Approximations in the kinetics of consecutive reactions. McDaniel Darl H., Smoot Charles R.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 7, 966—969 (англ.)

Рассматривается точное решение кинетики последовательных р-ций типа $A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \overset{k_3}{\rightarrow} C$ и различные приближенные методы. Приводится «улучшенное» квазистационарное решение, переходящее при $k_1 \ll k_2$, $k_3 \ll k_2$ в решение приближения Боденштейна. Для сравнения этих двух приближений берется случай $k_1 = k_2 = k_3$. При этом «улучшенное» решение дает ошибку $< 10\%$ для времен, которые меньше периода индукции, а обычное квазистационарное решение дает ошибку $\sim 40\%$. Е. Никитин

22362. **Некоторые кинетические исследования с применением параводорода. Букок, Притчард** (Some kinetics studies with parahydrogen. Boocock G., Pritchard H. O.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 9, 1329—1331 (англ.)

Методом орто-пара-конверсии H_2 изучалась р-ция: $H + RH \rightarrow H_2 + R$ (1) (RH — *н*-гексан или циклогексан) при комнатной т-ре и при 85°. Атомы H генерировались путем сенсибилизированного ртутью фоторасщепления (λ 2537А) H_2. Получены данные о влиянии давления и добавок CF_3H на абс. скорость конверсии. Показано, что определение константы скорости р-ции (1) методом орто-пара-конверсии (Melwille H. W., Robb J. C., Proc. Roy. Soc., 1949, A196, 445) связано с рядом ошибок, обусловленных адсорбцией RH и продуктов разложения RH на стенках реакционного сосуда, диффузионными эффектами и возможностью парамагнитной конверсии в присутствии радикалов R. Г. Королев

22363. **Рекомбинация кислородных атомов на различных поверхностях. Марсден, Линнетт** (Recombination of oxygen atoms on surfaces. Marsden D. G. H., Linnett J. W.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 685—692 (англ.)

Эффективности рекомбинации (ЭР) атомов O, получающихся при электроразряде в парах H_2O, на чистой поверхности пирексового стекла, а также на пирексовой поверхности, покрытой слоем LiCl, KCl, Ag или Pt, определялись путем сравнительных измерений величин тепловыделения на каждой из поверх-

ностей. Мерой ЭР служила разность кол-в электричества, необходимых для нагревания до определенной т-ры Pt-нити, находящейся в пирексовой оболочке, при наличии электроразряда и в его отсутствие. ЭР на Ag определить не удалось, так как Ag-покрытие в присутствии атомов О быстро окислялось до AgO. ЭР на пирексе очень мала и почти не возрастает с т-рой. ЭР на KCl в 8 раз, а на Pt в 40—100 раз больше, чем на пирексе. На LiCl ЭР мала при т-рах $< 350°$ и резко возрастает с увеличением т-ры, что приводит к плавлению слоя LiCl, сопровождающемуся красным свечением. Авторы полагают, что в случае пирекса, рекомбинация протекает путем столкновений адсорбированных атомов О, свободно мигрирующих по поверхности, причем медленной стадией является адсорбция. В случае металлов, по мнению авторов, рекомбинация происходит при столкновениях атомов О, неподвижно закрепленных на поверхности, с атомами О из газовой фазы. Г. Королев

22364. Кинетика взаимодействия атомов водорода с олефинами. VII. Относительная эффективность удаления атомов водорода этиленом и пропиленом. Брэдли, Мелвилл, Робб (The kinetics of the interaction of atomic hydrogen with olefines. VII. The competitive removal of hydrogen atoms by ethylene and propylene. Bradley J. N., Melville H. W., Robb J. C.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A236**, № 1207, 454—463 (англ.)

Изучены относительные эффективности взаимодействия атомов Н, получающихся при фотосенсибилизированном ртутью распаде H_2, со смесью этилена и пропилена. Опыты проводились в присутствии или в отсутствие MoO_3. Продукты р-ции анализировались масс-спектрометром. Полученные гексаны и пентаны имели изостроение, что говорит об отсутствии *н*-C_3H_7. Механизм р-ции заключается во взаимодействии атомов Н с олефинами. $H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$ (k_1), $H + C_3H_6 \rightarrow$ *изо*-C_3H_7 (k_3). Радикалы C_2H_5 и *изо*-C_3H_7 вступают в р-ции диспропорционирования $2C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$ (k_3); $2C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$ (k_5); $C_2H_5 + C_3H_7 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$ (k_7) или $C_2H_5 + C_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + C_3H_8$ (k_8) и рекомбинации $2C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$ (k_4); $2C_3H_7 \rightarrow C_6H_{14}$ (k_6) и $C_2H_5 + C_3H_7 \rightarrow C_5H_{12}$ (k_9). Пользуясь ранее определенными значениями $k_3/k_4 = 0,46$ и $k_5/k_6 = 1,05$, авторы нашли $(k_7 + k_8)/k_9 = 0,61$. Отношение k_2/k_1 равно 1,4 в отсутствие MoO_3 и 1,8 в присутствии MoO_3. Рассчитано, что эффективности столкновений радикалов $C_2H_5 + C_2H_5$; $C_3H_7 + C_3H_7$ и $C_2H_5 + C_3H_7$ близки между собой. Сообщение VI см. РЖХим, 1954, 17816. С. Поляк

22365. Масс-спектрометрическое изучение механизма образования и исчезновения свободных радикалов метила на поверхности металлов. Ле-Гофф, Летор (Etude par spectrometrie de masse du mecanisme de production et de disparition des radicaux libres méthyle a la surface des métaux. Le Goff Pierre, Letort Maurice), J. chim. phys et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 6, 480—492 (франц.)

Изучалась динамика процесса образования и гибели свободных радикалов при термич. распаде CH_3J, $(CH_3)_4Pb$ и перекиси третичного дибутила (I) на раскаленной металлич. ленте. Реактор и ионизационная камера масс-спектрометра находились в непосредственной близости. Давление в реакторе $\sim 10^{-5}$ *мм* рт. ст., скорость переноса газа 5 *л/сек*. Для каждого из исследованных в-в абс. скорость распада и природа образовавшихся частиц одинаковы для Pt-, Ni- и W-ленты до $\sim 1500°$ K. Это объясняется тем, что при указанных т-рах на поверхности всех лент имеется слой восстановленного углерода. При более высоких т-рах С диффундирует внутрь W, причем на чистой поверхности металла свободных радикалов не образуется, так как при ударе молекулы о металл сразу возникают простые и стабильные молекулы (H_2, CO). Для CH_3J основной процесс распада на слое углерода $CH_3J \rightarrow J + CH_3$, в случае $(CH_3)_4Pb$ и **I** наряду с CH_3 образуются более тяжелые радикалы. Перекисная связь в **I** рвется не легче, чем другие внутримолекулярные связи. Р-ции гибели свободных радикалов на металлич. поверхности существенно зависят от адсорбированной пленки, природа которой определяется составом газовой фазы. Для CH_3J пленка содержит в основном йод и водород. Столкновения с ними радикалов J, H и CH_3 приводят к образованию следующих частиц: H_2 (вероятность образования на один удар $\alpha \sim 1$), J_2 (α очень мало́), JH ($10^{-2} < \alpha < 10^{-1}$), C_2H_6 ($\alpha < 6 \cdot 10^{-4}$), CH_4 ($\alpha < 1 \cdot 10^{-4}$), JCH_3 (α очень мало). В случае $(CH_3)_4Pb$ пленка состоит из частиц, средних между $Pb(CH_3)_4$ и Pb. При столкновении с пленкой радикалов CH_3 образуются C_2H_6 ($\alpha \sim 2 \cdot 10^{-2}$) и CH_4 ($\alpha \sim 4 \cdot 10^{-3}$). Т-ра металлич. поверхности 250°. См. также РЖХим, 1957, 7577, 7578. Е. Франкевич

22366. Реакции изопропил-радикалов. I. Фотолиз диизопропилкетона. Хеллер, Гордон (Isopropyl radical reactions. I. Photolysis of diisopropyl ketone. Heller C. A., Gordon Alvin S.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1315—1318 (англ.)

При 100—400°, давл. 40—100 *мм* рт. ст. и относительных интенсивностях радиации Hg-лампы 0,1 и 1,0 изучен фотолиз (*изо*-$C_3H_7)_2CO$ (**I**). Конц-ии образующихся в ходе фотолиза CO, H_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, C_4H_8, *изо*-C_4H_8, 2,3-диметилбутана (**II**) и изобутиральдегида после фракционирования измерялись масс-спектрометрически. В продуктах фотолиза, кроме **I**, обнаружены этилпропил-, пропилпропенил- и пропилгексилкетоны. Предполагается, что радикалы *изо*-C_3H_7 (**III**), зарождающиеся при р-ции **I** + h ν → C_3H_7CO + **III**, далее диспропорционируют, рекомбинируют или же отрывают атом Н от исходного **I**: **III** + **III** → $C_3H_8 + C_3H_6$ (1); **III** + **III** → **II** (2); **III** + **I** → C_3H_8 + *изо*-$C_3H_7COCH(CH_3)\dot{C}H_2$ (**IV**) (или *изо* = $C_3H_7CO\dot{C}(CH_3)_2$) (3а и 3б). Получены следующие значения для энергий активации (E) и констант скоростей (K) р-ций (1)—(3) : $E_1 - E_2 < 1$; $E_3 - 1/2\ E_2 = 8,5 \pm 0,1$ *ккал/моль*; $K_1/K_2 = 0,6$ при 200°. Выше 200° **IV** заметно распадается на C_3H_6, CO и **III**; **III** при 350° и выше распадается на C_3H_6 и Н. Г. Королев

22367. Вторые пределы в смесях водорода, окиси углерода и кислорода. Диксон-Льюис (Second limits in mixtures of hydrogen, carbon monoxide and oxygen. Dixon-Lewis G.) 5th Sympos. (Internat.), Combust. 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 603—609 (англ.)

В дополнение к опубликованной ранее (РЖХим, 1954, 23225) и изложенной в данном докладе работе изучено влияние диаметра сосудов, обработанных KCl, на второй предел цепного самовоспламенения смесей H_2-CO-O_2 при т-рах 515,5 и 534,3°. Результаты опытов в сосудах диам. 22 и 60 *мм* для смесей с отношением $[CO]:[H_2] = 19—199$ показывают, что изменение диаметра мало влияет на второй предел. Автор предполагает, что в присутствии CO имеет место ингибирование р-ции: CO + радикал, ведущий цепь (возможно О). Г. Королев

22368. Пиролиз ртутноорганических соединений. Картер, Чаппелл, Уорхерст (The pyrolysis of organomercury compounds. Carter H. V., Chappell E. I., Warhurst E.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 106—115 (англ.)

В струе, в присутствии большого избытка толуола, изучен термич. распад диэтилртути (**I**), дифенилртути (**II**), хлористой (**III**), бромистой (**IV**) фенилртути и хлористой *н*-пропилртути (**V**). Распад всех соединений, кроме **V**, идет по 1-му порядку и по радикальному механизму. Получены следующие значения для

энергии активации E в *ккал/моль* (первая цифра) и $\lg A$ (A — предэкспонент в сек.$^{-1}$). **I** 42,5 ± 2, 14, 1; **II** 68 ± 4, 16,0; **III** 59 ± 3, 13,0; **IV** 63 ± 2, 14,3. Авторы отмечают, что ртутно-органич. соединения разбиваются на две группы. Первая группа ($Hg(CH_3)_2$, $Hg(C_2H_5)_2$, C_6H_5HgCl и C_6H_5HgBr) характеризуется тем, что $E = D_1$ и $\lg A = 13{,}7 \pm 0{,}7$ (D_1 — энергия диссоциации первой связи C—Hg). Для второй группы ($(н\text{-}C_3H_7)_2$ Hg, $(изо\text{-}C_3H_7)_2Hg$ и $(C_6H_5)_2Hg$) $E \approx D_1 + D_2$ и $\lg A = 16 \pm 0{,}7$ (D_2 — энергия диссоциации второй связи C—Hg). Рассмотрены поверхности потенциальной энергии для р-ции обеих групп соединений.

Г. Сергеев

22369. Термический распад циклопентилбромида. Прайс, Шоу, Тротман-Диккенсон (The thermal decomposition of cyclopentyl bromide. Price S. J. W., Shaw R., Trotman-Dickenson A. F.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3855—3857 (англ.)

Константа скорости термич. распада циклопентилбромида (**I**), измеренная по изменению давления в статич. системе при 300—360°, следует ур-нию $k = 10^{11,9} \exp(-41400/RT)$ сек$^{-1}$. Первый порядок р-ции сохраняется до ~ 35% превращения. Установлен гомог. характер р-ции. Добавки циклогексена не оказывают влияния на кинетику распада. Авторы считают, что, так же как и в случае циклогексилбромида (РЖХим, 1957, 397), имеет место молекулярный распад **I** на HBr и циклопентен.

З. Майзус

22370. Термическое разложение сульфидов. Брей, Снон, Даруэнт (Thermal decomposition of sulfides. Braye E. H., Sehon A. H., Darwent B. de B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5282—5285 (англ.)

Разложение $CH_3SCH_2C_6H_5$ (**I**), исследовавшееся в струевой установке в интервале 742—917° K в избытке толуола, идет с образованием CH_3SH, дибензила и небольших кол-в H_2S, CH_4 и H_2. Р-ция следует 1-му порядку по **I**, причем константа скорости не зависит от давления толуола, времени контакта и от отношения поверхности реакционного сосуда к его объему. Энергия активации равна 51,5 + 2 *ккал/моль*, предэкспонент $3 \cdot 10^{13}$ сек$^{-1}$. Предлагается радикальный механизм разложения **I**: $CH_3SCH_2C_6H_5 \rightarrow CH_3S\cdot + \cdot CH_2C_6H_5$ (1), $CH_3S\cdot + CH_3C_6H_5 \rightarrow CH_3SH + \cdot CH_2C_6H_5$ (2), $2CH_2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ (3). Считая, что энергия активации р-ции, обратной (1), равна 0, авторы приравнивают величину 51,5 *ккал* энергии связи C_6H_5—CH_2—SCH_3. Пиролиз $(CH_3)_2S$, изучавшийся в струе толуола в интервале 931—982° K, идет с образованием CH_4, CH_3SH, H_2S и дибензила. Предполагается радикальный механизм разложения. Термич. разложение CH_3—S—S—CH_3, исследовавшееся в интервале 735—833° K при времени контакта 0,4 сек. в струе толуола, идет с образованием CH_3SH, H_2S, H_2, $CH_2 = CH_2$ и следов дибензила. Предполагается молекулярный механизм разложения.

Ф. Дьячковский

22371. Кинетика низкотемпературного окисления изобутана. Ридж (The kinetics of the low-temperature oxidation of isobutane. Ridge M. J.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 6, 858—865 (англ.)

Обратная величина периода индукции окисления $изо\text{-}C_4H_{10}$ при 286—291° ($1/\theta$) пропорциональна кол-ву вводимого в р-цию инертного газа (N_2), тогда как максим. скорость роста давления (p(макс.)) при этом не изменяется. Увеличение $1/\theta$ в присутствии N_2 авторы связывают с уменьшением обрыва активных центров на стенке сосуда, а отсутствие действия N_2 на p(макс.) — с изменением механизма р-ции по окончании θ. Эмпирич. выражение, описывающее полученную зависимость $1/\theta$ от конц-ии реагирующих в-в $1/\theta = k[O_2][RH]^2 \Sigma J_M [M] - k'[O_2]^2[RH]^2$ (J_M — отношение коэффициентов диффузии молекулы M в O_2 и N_2) отлично от аналогичного выражения, выведенного ранее (РЖХим, 1955, 39740) для пропилена.

З. Майзус

22372. Окисление углеводородов и их производных. Часть I. Наблюдение за ходом реакции по изменению давления и по аналитическим данным. Парсонс, Данби. Часть II. Влияние строения серии эфиров. Парсонс, Хиншелвуд. Часть III. Роль промежуточных веществ. Парсонс (The oxidation of hydrocarbons and their derivatives. Part I. The observation of the progress of the reaction by pressure change and by analysis. Parsons B. I., Danby C. J. Part II. Structural effects in the ester series. Parsons B. I., Hinshelwood Cyril. Part III. The rôle of intermediates. Parsons B. I.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1795—1798; 1799—1803; 1804—1809 (англ.)

Часть I. Сопоставлены кинетич. кривые окисления метилового (**I**) и этилового (**II**) эфиров муравьиной к-ты и метиловых эфиров пропионовой (**III**) и уксусной (**IV**) к-т, построенные по данным масс-спектроскопич. анализа и по изменению общего давления в системе (Δp). Наблюдается прямолинейная зависимость между Δp и скоростями расходования исходных в-в и образования конечных продуктов окисления (CO и CO_2), свидетельствующая, по мнению авторов, о возможности изучения кинетики этих р-ций по Δp.

Часть II. С целью выяснения влияния строения молекулы эфира на скорость его окисления сравнивается кинетика окисления **I**, **II**, **III**, **IV**, метилового эфира масляной к-ты (**V**) и пропилового эфира муравьиной к-ты (**VI**). Максим. скорость (W(макс) и период индукции τ окисления всех изученных эфиров значительно больше зависит от давления эфира, чем от давления O_2. Аррениусовская зависимость соблюдается для W макс. в случае **I**, **III** и **IV**, для τ — в случае **I**, **III**, **IV** и **V**. При окислении **II**, **V** и **VI** наблюдается явление отрицательного температурного коэф. Относительные W макс. (по отношению к **I**) в области низкотемпературного окисления (НО) (первая цифра) и в высокотемпературной области (ВО) (вторая цифра) равны соответственно: для **I** 1; 1, **IV** 1; 1 **III** 6; 6 **V** 350; 24 **II** 350; 3,6 **VI** 2000; 47. Авторы считают, что скорость окисления зависит от строения и энергии активации распада первичной перекиси, причем эта зависимость существенна главным образом в НО. Строение перекиси в свою очередь определяется местом атаки O_2, обусловленным реакционной способностью и взаимным влиянием различных групп в молекуле эфира.

Часть III. Химически и полярографически определялась кинетика накопления продуктов окисления **I** и **II**, при 250—450, а также продуктов окисления C_3H_8 при 300°. Обнаружены перекиси, CH_2O, CH_3CHO, к-ты (в ВО их значительно больше, чем в НО) и два не идентифицированных авторами в-ва, восстанавливающихся при 1,7 (**VII**) и 1,9 *в* (**VIII**). В НО окисления **II** образуется **VIII**, затем с повышением т-ры оно исчезает и в ВО окисления появляется **VII**, что, по мнению автора, указывает на различие механизмов окисления в НО и ВО. Окисление C_3H_8 изучалось в качестве примера процесса, включающего холодное пламя (XII). Конц-ия перекиси до XII и после него растет по экспоненциальному закону и резко падает во время XII.

З. Майзус

22373. Скорости реакций замещения в оксианионах. Эдуардс (Rates of substitution reactions in oxyanions. Edwards John O.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 5, 270—275 (англ.)

22374. Кинетика реакции между ионом двухвалентной меди и ионом йода. Часть I. Кемп, Роуэр

(The kinetics of the reaction between cupric and iodide ions. Part I. Kemp D. M., Rohwer E. F. C. H.), J. S. Afric. Chem. Inst., 1956, **9**, № 1, 12—22 (англ.; рез. африк.)

Р-ция $2Cu^{2+} + 5J^- \rightarrow 2CuJ + J_3^-$ (1) в ацетатно-буферных р-рах при комнатной т-ре автокатализируется образующейся в ходе р-ции CuJ. В ограниченном интервале конц-ий скорость р-ции следует ур-нию: $-d[Cu^{2+}]/dt = k_1[CuJ][Cu^{2+}]^x[J^-]^y$ ($x = 2{,}62$, $y = 6{,}2$). При йодометрич титровании Cu^{2+} по мере приближения к эквивалентной точке конц-ия Cu^{2+} стремится к нулю, в результате чего скорость р-ции (1) сильно уменьшается. Чтобы устранить этот кинетич. эффект, необходимо J^- брать в $\sim$ 2-кратном избытке или же добавлять в титруемый р-р KCNS, поскольку CuCNS подобно CuJ катализирует р-цию (1), причем каталитич. действие CuCNS сильнее, чем CuJ, так что р-ция (1) протекает с достаточной скоростью даже вблизи эквивалентной точки. Скорость р-ции (1) в присутствии KCNS следует ур-нию: $-d[Cu^{2+}]/dt = k_2[CuCNS][Cu^{2+}]^x[J^-]^y$ ($x = 1{,}38$, $y = 2{,}56$). Г. Королев

22375. Определение скоростей разложения перекисей в топливе гомогенного реактора. Уотсон, Силверман, Мак-Даффи (Instrumental determination of rates of peroxide decomposition in homogeneous reactor fuels. Watson G. M., Silverman M. D., McDuffie H. F.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1107—1108 (англ.)

Разработан кондуктометрич. метод изучения кинетики быстрого распада перекиси в водн. р-рах уранилсульфата (I). Константы скорости распада H_2O_2 в 1 *M* I ($k \cdot 10^2$ сек.$^{-1}$) увеличиваются при ведении в р-р катализатора от 0,21 для некатализированной р-ции до 2,1 при добавке 0,9% Fe (2+). Данные, полученные кондуктометрически и химически, совпадают в пределах 5%. З. Майзус

22376. Распад HNO_2 в водном растворе. Судзава, Хонда, Манабэ, Хияма (亜硝酸の分解反應について. 須澤利郎,本田誠宏,眞鍋修,檜山八郎),工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 10, 744—746 (япон.)

Константа скорости *k* 1-го порядка р-ции распада HNO_2 в H_2O слабо растет с увеличением pH. Между pH и lg*K* наблюдается линейная зависимость. Константа скорости растет с увеличением конц-ии HNO_2, общей поверхности р-ра, скорости перемешивания и скорости пропускания H_2. Сделан вывод, что распад HNO_2 зависит главным образом от скорости диффузии HNO_2 в слой р-ра, из которого N_2O_3 испаряется. Присутствие Cl^- не влияет на скорость распада. Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 14, 9920. Katsuya Inouye.

22377. К вопросу о гомогенном каталитическом разложении гипохлоритов. 1. Действие некоторых добавок на скорость разложения гипохлоритной кислоты. Порокопчик А. Ю., Lietuvos TSR mokslu akad. darbal, Тр. АН ЛитССР, 1956, **Б2**, 41—50 (рез. лит.)

Кислородное разложение HClO в гомог. условиях не катализируют Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} и их бинарные смеси, Ce^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Mg^{2+}, La^{3+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Tl^{3+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}, NO_3^-, SO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, ClO_3^-, BrO_3^-, MnO_4^- и $S_2O_8^{2-}$. В присутствии хлоридов начинается р-ция, приводящая к уменьшению конц-ии HClO, но эта р-ция не является кислородным разложением HClO, а представляет собою окисление $HCl + HClO \rightarrow Cl_2 + H_2O$. Г. Королев

22378. Окислительно-восстановительные реакции на поверхности йодистого серебра. Пунгор, Конкой-Тере, Шулек (Oxydations-reaktionen an silberjodid-oberflächen. Pungor E., Konkoly Thege I., Schulek E.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **8**, № 1-3, 49—55 (нем.; рез. русс., англ.)

J^- в AgJ окисляется ионами JO_3^- и Ce(4+) только в присутствии хлоридов щел. металлов, которые пептизируют осадок и связывают освобождающиеся ионы Ag^+. Кривые зависимости кол-ва J_2, выделяющегося при окислении высушенного или свежеосажденного AgJ кипящим сернокислым р-ром бииодата калия, от продолжительности кипячения имеют S-образную форму. Аналогичные графики для случая окисления AgJ ионом Ce(4+) прямолинейны. С увеличением добавок KCl к реакционной смеси S-образная форма кривых окисления AgJ р-ром бийодата калия сохраняется, кол-во освобождающегося J_2 возрастает. См. также РЖХим, 1956, 28528. Н. Полянский

22379. Реакция изотопного обмена. $[ReBr_6^*]^= + Br^- \rightleftarrows ReBr_6]^= + B_2^*-$. **Пейшоту-Кабрал** (Contribuição para o estudo da reaccão de permutação isotópica $[ReBr_6^*]^= + Br^- \rightleftarrows [ReBr_6]^= + Бr^{*-}$. Peixoto Cabral J. M.), Tecnica, 1955, **30**, № 257, 155—158 (порт.)

22380. Кинетика обмена сурьмой между $SbCl_3$ и $SbCl_5$ в растворе CCl_4. Баркер, Кан (The kinetics of the exchange of antimony between antimony trichloride and antimony pentachloride in carbon tetrachloride. Barker Franklin B., Kahn Milton), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 7, 1317—1319 (англ.)

Скорость обмена сурьмой между SbCl (конц-ии 0,0153—0,115 *M*), меченной Sb^{124}, и $SbCl_5$ (конц-ии 0,0055—0,0667 *M*) в р-ре CCl_4 при 50,1—81,0° подчиняются ур-нию: $R = 10^6[\exp(-19\,000/RT)](SbCl_5) + 4 \cdot 10^6[\exp(-15\,000/RT)](SbCl_3)(SbCl_5)$ *моль/лсек*. Обсуждаются возможные механизмы обмена. Б. Каплан

22381. Кинетика реакции обмена Ce(4+) — Ce(3+) в $HClO_4$. Дьюк, Парчен (The kinetics of the Ce(IV) — Ce(III) exchange reaction in perchloric acid. Duke Frederick R., Parchen Frank R), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8, 1540—1543 (англ.)

Скорость р-ции обмена между Ce(4+) и Ce (3+), меченным Ce^{144}, в р-рах $HClO_4$ не зависит от гетерог. катализаторов, присутствия O_2, а также действия рассеянного дневного света. Скорость гомог. обмена в 5,04 ф р-рах представляет р-цию 1-го порядка относительно [Ce(3+)], 1-го и 2-го порядка относительно [Ce(4+)] и сложного порядка относительно [H+]. При более низких кислотностях в р-ции участвуют более гидролизованные и более полимеризованные продукты Ce(4+). Обмен между Ce(3+) и негидролизованным Ce(4+) в сильнокислых р-рах протекает очень медленно. Участие продуктов гидролиза в обмене объясняет высокую энергию активации р-ции (Gryder J. W., Dodson R. W., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1894). Б. Каплан

22382. Быстрый обмен хлора между хлористоводородной кислотой и золотохлористоводородной кислотой в β, β'-дихлордиэтиловом эфире. Так, Корнолл, Эрвин (The fast chloride exchange between hydrochloric acid and chloroauric acid in β, β'-dichlorodiethyl ether. Tuck D. G., Coryell Charles D., Irvine John W., Jr), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 378—379 (англ.)

Изучался обмен Cl между радиоактивной HCl и $HAuCl_4$ в β, β-дихлордиэтиловом эфире при комнатной т-ре. Разделение HCl и $HAuCl_4$ проводилось с помощью ионообменного метода. Процесс разделения занимал 30 сек., в течение этого времени происходит полный обмен Cl. Обмен Cl между HCl и р-рителем пренебрежимо мал. Г. Сергеев

22383. Окисление растворов перхлората хрома (2+) молекулярным кислородом. Ардон, Стейн (The oxidation of chromous perchlorate solutions by molecular oxygen. Ardon Michael, Stein Gabriel), J. Chem. Soc., 1956, July, 2095—2097 (англ.)

Измерены спектры поглощения в области 350—600 *мμ*, а также электропроводности и величины pH водн. р-ров продуктов окисления перхлоратов Cr(2+)

посредством O_2 и H_2O_2. На основе обсуждения полученных опытн. данных авторы высказывают предположение, что при окислении кислородом перхлората $Cr(2+)$ в качестве первичных продуктов образуются комплексные ионы с кислородными мостиками. См. также РЖХим, 1955, 48496. Н. Хомутов

22384. **Комплексные ионы хрома. VI. Кинетика образования диоловых связей в растворах трехвалентного хрома. Грант, Хэмм** (Complex ions of chromium. VI. Kinetics of formation of diol bonds in chromium (III) solutions. Grant David M., Hamm Randall E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3006—3009 (англ.)

Скорости димеризации *цис*-оксидиоксалатоаквохромата при т-рах 25—50° и ионных силах (I) 0,10—2,10 определялись спектрофотометрически. После короткого периода индукции димеризация следует первому порядку по конц-ии хромата при значении последней >0,01 *M*. Энергия и энтропия активации, экстраполирование к I=0, равны 22,5 *ккал/моль* и −8 энтр. ед. Часть V см. РЖХим, 1956, 42916. Г. Королев

22385. **Механизм реакции между церием (3+) и персульфатом аммония, катализируемой серебром (1+). Фронеус, Эстман** (The mechanism of the silver (I) catalyzed reaction between cerium (III) and ammonium persulphate. Fronaeus Sture, Östman Carl Otto), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 2, 320—326 (англ.)

Скорость распада $(NH_4)_2S_2O_8$ в присутствии $Ag(1+)$ в среде 500 *мМ* $HClO_4$+150 *мМ* Na_2SO_4+50 *мМ* $NaClO_4$ при 25° р-ция 1-го порядка относительно $(NH_4)_2S_2O_8$ и $Ag(1+)$. Для некатализируемой р-ции константа скорости равна $5\cdot10^{-5}$ мин.$^{-1}$, энергия активации 24±2 *ккал/моль*. Скорость р-ции $(NH_4)_2S_2O_8$ с $Ce(3+)$ пропорциональна конц-иям $(NH_4)_2S_2O_8$ и $Ag(1+)$; каталитич. константа для этой р-ции в 2 раза больше, чем для распада $(NH_4)_2S_2O_8$. В обеих р-циях не наблюдалось выделения O_2 из р-ров. На каждый ион $S_2O_8^{2-}$ окисляются точно 2 иона $Ce(3+)$ в противоположность некаталитич. р-ции (РЖХим, 1956, 31980). Авторы считают, что для обеих р-ций стадия, лимитирующая скорость р-ции, одинакова и протекает с образованием $Ag(2+)$ и ион-радикала SO_4^-. Показано, что $Ag(2+)$ реагирует быстрее с NH_4^+, чем с водой, в то время как для SO_4^- найдено обратное соотношение. А. Ревзин

22386. **Электрофильные реакции замещения. VII. Катализ агентами, образующими внутрикомплексные соединения; реакции между перекисью водорода и бензолборной кислотой. Куйвила, Уайлис. VIII. Скорость броминолиза замещенных бензолборных кислот. Соотношение между скоростями реакций ароматического электрофильного замещения. Куйвила, Бенджамин** (Electrophilic displacement reactions. VII. Catalysis by chelating agents in the reaction between hydrogen peroxide and benzeneboronic acid. Kuivila Henry G., Wiles Robert A. VIII. Rates of brominoysis of substituted benzeneboronic acids. Correlation of rates of aromatic electrophilic displacement reactions. Kuivila Henry G., Benjamin Lawrence E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4830—4834, 4834—4837 (англ.)

VII. Исследована каталитич. активность 19 в-в, образующих внутрикомплексные соединения, в р-ции бензолборной к-ты с H_2O_2 с образованием фенола и ортоборной к-ты. Р-ция проводилась при 25°, ионной силе р-ра 0,5 в водн. и водно-спирт. р-рах; методика описана ранее (РЖХим, 1955, 34073). Свободные щавелевая и малоновая к-ты не влияют на скорость р-ции. Малонаты и кислые малонаты замедляют р-цию. Из пяти вицинальных диолов и двух 1,3-диолов только пинакон проявляет каталитич. действие. Гидроксикислоты располагаются в следующем порядке по их каталитич. активности: бензиловая >1-гидроксициклогексанкарбоновая >α-гидроксиизомасляная (I) > салициловая > винная > миндальная > молочная > гликолевая > гидракриловая. Изучение р-ции в присутствии I при разных pH показало, что I катализирует р-цию, не зависящую от pH, и связывает борную к-ту в нереакционноспособный комплексный анион. Лимонная к-та действует аналогично I. Уменьшение полярности р-рителя увеличивает скорость р-ции, катализированной миндальной к-той, и снижает скорость некатализированной р-ции.

VIII. В дополнение к найденным ранее (Kuivila H. G., Hendrickson A. R., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5068) скоростям броминолиза *м*- и *п*-замещенных бензолборных к-т определены скорости броминолиза *м*-бром-, *п*-фтор-, *м*-фтор-, *п*-йод-(II), *м*-йод- и *п*-фенилбензолборных к-т в 20%-ной уксусной к-те при 25°. II синтезирована следующим путем: полученный йодированием йодбензола *п*-дийодбензол превращался в employing магнийийодид и добавлялся к бутилборату; продукт гидролизовался, давая I, т. пл. 314—318°. Все мета-замещенные следуют ур-нию Гамметта: $\lg k/k_0=0{,}16-3{,}87\ \sigma$ (1). Пара-замещенные отклоняются от прямой ур-ния (1). По величине отклонения заместители располагаются в ряд $C_6H_5>CH_3>J\sim F>Cl>Br>C_2H_5COO$. Найдена линейная зависимость между величинами $(\lg k/k_0)$ для броминолиза и нитрования, броминолиза и бромирования, сольволиза и броминолиза. Авторы предполагают, что такие соответствия могут иметь общее значение для р-ций, в которых стадия, определяющая скорость р-ции, включает перенос пары π-электронов из бензольного кольца на орбиту sp^3 в месте р-ции. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 7909. А. Ревзин

22387. **Катализ реакций надсерной кислоты. I. Каталитическое разложение надсерной кислоты. II. Катализ реакции между кислотой и ионами йода. Галиба, Чаньи, Сабо** (A peroxidikénsav reakcióinak katalízise. I. A. peroxidikénsav katalizált hidrolízise. II. A peroxidiszulfát- és jodid-ionok közötti reakció katalízise. Galiba Ilona, Csányi Laszlo, Szabó Zoltán), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 8, 257—264, 265—267 (венг.; рез. англ.)

I. Аналитическими и электрохимич. методами исследован распад ионов персульфатов в р-рах H_2SO_4 при различных pH и в присутствии ионов Cu^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} и Ag^+ как катализаторов. Получены следующие ряды каталитич. активности указанных ионов: в 10 н. H_2SO_4 $Fe^{2+}>Mn^{2+}>Ag^+>Cu^{2+}$; в 1,0 н. H_2SO_4 $Ag^+>Cu^{2+}>Mn^{2+}>Fe^{2+}$; в 0,1 н. H_2SO_4 $Ag^+>Fe^{2+}>Mn^{2+}>Cu^{2+}$; в 1,0 н. KOH $Cu^{2+}>Ag^+>Fe^{2+}>Mn^{2+}$.

II. Установлено, что гидролиз $H_2S_2O_8$ с образованием H_2SO_5 слабо влияет на катализ ионами Cu^{2+} и Fe^{2+} р-ции между ионами S_2O_8 и J^-. Авторы считают, что сильное ускоряющее действие этих ионов в указанной р-ции связано с переходом к ним электрона. Резюме авторов

22388. **Исследования по кинетике нейтрализации. I. Эйген, Де-Мейер** (Untersuchungen über die Kinetik der Neutralisation. I. Eigen M., De Maeyer L.), Z. Electrochem., 1955, **59**, № 10, 986—993 (нем.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1956, 28494). См. также РЖХим, 1956, 77588. С. Жданов

22389. **Скорости ионизации псевдокислот. VI. Каталитическое действие алкиламинов при ионизации нитроэтана. Пирсон, Вильямс** (Rates of ionization of pseudo acids. VI. Catalytic behavior of alkylamines in the ionization of nitroethane. Pearson Ralph G., Williams Forrest V.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 1, 258—260 (англ.)

При 0° в водн. р-ре кондуктометрически изучена кинетика р-ции $C_2H_5NO_2+B \rightleftarrows C_2H_4NO_2^- + BH^+$ (1) (B — молекула амина) и измерены константы диссоциации B (K_B) при 0° в воде. Константа скорости р-ции (1) (в *л/моль мин*) и pK_B для NH_3 и аминов равны: NH_3 0,057; 4,9; CH_3NH_2 0,85; 3,45; $(CH_3)_2NH$ 2,60; 3,39; $(CH_3)_3N$ 2,05; 4,53; $C_2H_5NH_2$ 0,85; 3,31; $(C_2H_5)_2NH$ 2,78; 3,06; $(C_2H_5)_3N$ 3,12; 3,46; *н*-$C_3H_7NH_2$ 0,89; 3,36; *изо*-$C_3H_7NH_2$ 1,14; 3,40; *н*-$C_4H_9NH_2$ 1,13; 3,35; (*изо*-$C_3H_7)_2NH$ 2,60; 2,96; пиперидин 4,97; 3,01; *н*-$C_6H_{13}NH_2$ 1,13; 3,32; *трет*-бутиламин 1,13; 3,30; хинуклидин 5,91; 3,45. Последовательное замещение атомов H в NH_3 алкильными группами увеличивают скорость р-ции (1). Полученные результаты обсуждены с точки зрения влияния алкильной группы на конфигурацию электронного облака активированного комплекса. Часть V см. РЖХим, 1956, 414 Г. Королев

22390. Количественное рассмотрение галоидирования алифатических кетонов, катализированного основаниями. Часть I. Йодирование метилкетонов. Каллис, Хашми (Quantitative aspects of the base-catalysed halogenation of aliphatic ketones. Part I. Iodination of methyl ketones. Cullis C. F., Hashmi M. H.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2512—2521 (англ.)

Путем йодометрич. определений конц-ии J_2 по ходу р-ции установлено, что брутто-уравнение $CH_3COR + 3J_2 + 4NaOH = CHJ_3 + RCOONa + 3NaJ + 3H_2O$ (1), где $R = CH_3$, C_2H_5, *н*-C_3H_7, *н*-C_4H_9 *изо*-C_3H_7, *трет*-C_4H_9, лишь приблизительно отражает стехиометрию йодирования CH_3COR, катализированного ионами OH^-. Число N молей J_2, расходующееся на йодирование одного моля кетона, для кетонов с прямой цепью больше трех, а для кетонов с разветвленной цепью меньше трех. N зависит от конц-ии OH^-, от порядка и скорости смешения реагентов. В продуктах р-ции (1) наряду с солями жирных к-т обнаружены их α-йодопроизводные. Предполагается, что йодирующим агентом является HJO. Р-ция (1), по мнению авторов, протекает в 3 стадии: 1) переход кетона в енольный ион $[R \cdot CH_2 \cdot CO : CH_2]$ (I), находящийся в таутомерном равновесии с $[R \cdot CH : COCH_3]^-$ (II); 2) йодирование I и II; 3) расщепление первого йодокетона с образованием CHJ_3 и жирной к-ты и второго с образованием α-йодокислоты. Предполагается, что со 2-й стадией конкурирует диспропорционирование HJO с образованием HJO_3, которое катализируется ионами J^- и подавляется ионами OH^-. Г. Королев

22391. Кинетика реакции ω-хлорацетофенона с тиосульфатом натрия в водно-спиртовой среде. Козырев Е. М., Тр. Казанск. авиац. ин-та, 1956, **31**, 133—141

Установлен второй порядок р-ции ω-хлорацетофенона с $Na_2S_2O_3$ в водно-спиртовом р-ре при 20—40°. Определена энергия активации (~15 *ккал/моль*) и вычислен стерич. фактор (~0,1) этой р-ции. Э. Блюмберг

22392. Окисление гидрогазобензола персульфатом аммония в ацетонитрило-водных растворах. Уолли, Эванс, Уинклер (The oxidation of hydrazobenzene by ammonium persulphate in acetonitrile-water solution Whalley B. J. P., Evans H. G. V., Winkler C. A.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 9, 1154—1162 (англ.)

Путем электрофотометрич. определений конц-ии $(C_6H_5N)_2$ по ходу превращения изучена кинетика р-ции: $S_2O_8^{2-} + (C_6H_5NH)_2 \rightarrow 2HSO_4^- + (C_6H_5)_2$ в ацетонитрило-водных р-рах в отсутствие O_2 при т-рах 0°—75°. Р-ция следует 2-му порядку, отклоняясь от него при больших глубинах превращения. Бимолекулярная константа скорости (k) зависит от начальных конц-ий исходных реагентов по ур-нию: $k \sim \sqrt{[S_2O_8^{2-}]/[(C_6H_5NH)_2]}$. При 25° и конц-ии каждого из исходных реагентов 0,0060 *моль/л* $k = 20$ *л/моль. час.* Энергия активации равна 16 *ккал/моль*. Предполагается, что зарождение радикалов SO_4^- протекает не путем мономолекулярного разложения ионов $S_2O_8^{2-}$, а по р-ции: $S_2O_8^{2-} + C_6H_5NHNHC_6H_5 \rightarrow HSO_4^- + C_6H_5NH\dot{N}C_6H_5 + \dot{S}O_4^-$. Г. Королев

22393. Соединения фтористого бора и его производные в качестве катализаторов реакций алкилирования и полимеризации. Топчиев А. В., Паушкин Я. М. (L'impiego del fluoruro di boro e derivati come catalizzatori nelle reazioni d'alchilazione e di polimerizzazione. Topcijev A. V., Pauskin J. M.), Riv. com. st., 1956, **10**, № 5 319—342 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Приведена характеристика и условия применения BF_3 и его производных в качестве катализаторов различных р-ций углеводородов, главным образом алкилирования и полимеризации. Изложены эксперим. данные по алкилированию изобутана и изопентана пропиленом и бутиленом и бензола пропиленом. Приведен состав продуктов р-ции алкилирования бензола пропиленом и обсуждается возможный механизм этой р-ции. Кислотно-основные катализаторы на основе BF_3 охарактеризованы по их электропроводности (обусловленной электрополярной структурой к-т), служащей параметром для оценки свойств данного типа катализатора в ходе р-ции. Резюме авторов

22394. Реакционная способность ароматических углеводородов по отношению к метильным радикалам. Леви, Шварц (Reactivities of aromatic hydrocarbons toward methyl radicals. Levy M., Szwarc M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1949—1955 (англ.)

При распаде перекиси ацетила в изооктане в присутствии ароматич. соединений (A) протекают две р-ции $CH_3\cdot +$ *изо*-$C_8H_{18} \rightarrow CH_4 +$ *изо*-C_8H_{17} (1) и $CH_3\cdot + A \rightarrow CH_3\cdot A$ (2) ($CH_3\cdot A$ — продукт присоединения радикала CH_3 к молекуле ароматич. соединения). Величина $k_2/k_1 = (X_P/X_A)\cdot[(CH_4/CO_2)_2 - (CH_4/CO_2)_A]/(CH_4/CO_2)_A$, где X_P и X_A — молярные доли изооктана и A, $(CH_4/CO_2)_2$ — отношение выходов CH_4 и CO_2 в отсутствие и в присутствии A (индексы P и A) названа авторами сродством к метильному радикалу. Получены следующие значения относительной реакционной способности A: бензол 1, дифениловый эфир 2,5, пиридин 3, дифенил 5, бензофенон 11, нафталин 22, фенантрен 27, хинолин 29, хризен 57,5, пирен 125, стильбен 183, акридин 430, бензантрацен 468, антрацен 820, нафтацен 9250. Показано, что существует линейная зависимость между логарифмом метильного сродства и энергией возбуждения A в триплетное состояние (McClure D. S., J. Chem. Phys., 1949, **17**, 905). Х. Багдасарьян

22395. Сродство этильных радикалов к ароматическим и олефиновым соединениям. Смид, Шварц (Ethyl affinities of aromatic and olefinic compounds. Smid J., Szwarc M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3322—3325 (англ.)

Методом, предложенным ранее (см. пред. реф.), определено сродство к этильному радикалу ароматич. соединений. В качестве источников этильных радикалов использована перекись пропионила. Между логарифмом сродства к этильному радикалу и логарифмом сродства к метильному радикалу существует линейная зависимость с наклоном, равным единице. Отсюда сделан вывод, что константы скорости присоединения обоих радикалов к ароматич. соединениям одинаковы. Отрыв водорода от молекулы изооктана в случае этильного радикала требует большей энергии активации, чем в случае метильного радикала. Х Багдасарьян

22396. Окисление жидких углеводородов, инициированное газовыми катализаторами в начальный пери-

од развития процесса. Эмануэль Н. М., Ж. физ. химии, 1956, **30,** № 4, 847—855

Подчеркнуто важное следствие теории цепных р-ций с вырожденными разветвлениями Н. Н. Семенова, заключающееся в возможности эффективного проведения таких р-ций при непродолжительных стимулирующих воздействиях на процесс в начальный период его развития. Предложенный автором ранее (РЖХим, 1956, 50223) метод начального газового инициирования цепных р-ций окисления углеводородов в жидкой фазе применен к р-циям окисления *н*-гексадекана (I) и парафина, инициированным NO_2. Скорость образования карбонильных соединений и к-т при окислении I при 127° резко возрастает при добавлении к O_2, поступающему на окисление, 10% NO_2 в течение первых 10 мин. р-ции. Последующее окисление ведется чистым O_2. Такое же инициирование окисления парафина марки «Кепсен» приводит к тому, что кислотное число 70 *мг* достигается за 24 часа, тогда как в отсутствие NO_2 р-ция не начинается даже через 370 час. З. Майзус

22397. **Процесс образования ионов и его ингибирование в углеводородах. Джемант** (Ion formation and inhibition in hydrocarbons. Gemant Andrew), Appl. Scient. Res., 1956, **A6**, № 1, 1—14 (англ.)

Изучено влияние различных в-в на образование при окислении ионов в в-вах, в чистом виде стабильных к окислению, что имеет практич. значение для вопроса о стабильности углеводородов, в частности масел. Через р-р циклогексана, содержащий алифатич. к-ту или холестерин, в течение 20—30 мин. пропускался ток O_2, содержащий 0,25% O_3, и затем определялась электропроводность р-ра. Без добавок р-р неэлектропроводен; добавки 0,5—5% толуола, α- и β-метилнафталинов, тетралина и *n*-крезола повышают электропроводность до $10 \cdot 10^{-12}$ *ом/см*$^{-1}$. Аналогичные опыты со смесями трипропионина показывают, что с увеличением диэлектрич. постоянной р-ра электропроводность уменьшается. Окисление ингибируется в присутствии 50 *ммоль/л* октена, *н*-бутилового и октилового спиртов. Образование ионов уменьшается также с увеличением глубины окисления. Это подтверждает гипотезу, что ионы образуются из промежуточных продуктов окисления. Изучение спектров в УФ-области в случае ингибирования спиртами показывает, что при этом подавляется образование характерных продуктов присоединения толуола с перекисями (или спирт конкурирует с алифатич. к-той в процессе образования продуктов присоединения с озонидом толуола). А. Ревзин

22398. **Уравнение Эйринга для скорости реакции и температурная зависимость сольволитических реакций. Робертсон** (Eyring rate equation and the temperature dependence of solvolytic reactions. Robertson R. E.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 375—376 (англ.)

Для сольволитич. р-ций выражение Эйринга для скорости $\ln k = A/T + \ln T + C$ хуже отвечает эксперименту, чем ур-ние Аррениуса. Формально это связано с тем, что в выражении Эйринга коэфф. при $\ln T$ всегда равен 1, а теплота р-ции предполагается не зависящей от т-ры. Е. Никитин

22399. **Гидролиз смесей метилхлорсиланов с величиной отношения CH_3/Si, равной 1,50—1,90. Хирата, Такигути, Накаидо** (メチルクロルシラン混合物のCH₃/Si値1,90−1,50における共加水分解について.平田文夫, 瀧口利夫, 中井戸靖明), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 12, 1015—1018 (япон.)

Гидролиз $(CH_3)_2SiCl_2$ и CH_3SiCl_3 (отношения CH_3/Si равны 1,5—1,9) при 0—24 проведен следующими способами: а) смеси вливались в H_2O, б) пары смеси при 30—40 *мм* рт. ст. продувались через H_2O, в) пары смеси вводились в насыщ. пар H_2O при 30 *мм* рт. ст. В случаях а) и в) обычно (за исключением смесей с отношением CH_3/Si = 1,8—1,9, а также 1,7 при т-рах < 12°) получается гелеобразный твердый продукт. В случае б) всегда образуются маслообразные в-ва с мол. в. 300—2000, растворимые в органич. р-рителях. Обычно мол. веса возрастают при увеличении конц-ии HCl, образующейся во время гидролиза, а также при повышении т-ры и отношения CH_3/Si.

Chem. Abstrs., 1956, **50**, № 19, 13642. Katsuya Inouye.

22400. **Гидролиз бутилацетата под действием HCl в присутствии поверхностноактивных агентов и другие родственные реакции. Маэкава, Микумо** (界面活性劑の存在における鹽酸による酢酸ブチルの加水分解反應, その他の關連反應. 前川悦朗, 三雲次郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 1, 19—21 (япон.)

Исследован гидролиз $CH_3COOC_4H_9$, проводившийся под действием 1 н. и 2 н. HCl, при встряхивании с полиоксиэтиленгликольмонододециловым эфиром (I) (время р-ции 500 мин.). Наличие поверхностноактивных в-в на границе раздела между двумя фазами ускоряет гидролиз. Наиболее ускоряющее действие оказывает 0,001%-ный р-р **I**. Подобное действие оказывает **I** на р-цию между гексадецилбромидом и $Na_2S_2O_3$. Авторы считают, что эти р-ции происходят на поверхности.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 6, 3998. К. J.

22401. **Кинетика реакций ацилхлоридов. IV. Сольволиз ацилгалоидов в диметилформамиде. Холл** (Kinetics of reactions of acyl chlorides. IV. Solvolysis of akyl halides in dimethylformamide. Hall H. K., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2717—2719 (англ.)

Ацетил- и бензоилхлориды, этилхлорформиат и бензолсульфонилхлорид при растворении в диметилформамиде (I) при 20° ведут себя как слабо диссоциированные электролиты. Ацетил- и бензоилбромиды ведут себя как сильно диссоциированные электролиты и образуют при эквимолекулярном смешении с I кристаллич. соль в отношении 1 : 1, нестабильную и гигроскопическую. Соль дает при р-ции с анилином бензанилид, с водой — бензойную к-ту. Автор считает, что изученные в-ва образуют в р-ре I строение $(CH_3)_2N^+ =$ $= CHOCORX^-$, где X—Cl или Br. Диметилацетамид и N-метилпирролидон реагируют со скоростями, сравнимыми с **I**, в то время как N-винилпирролидон и N-метилформанилид реагируют медленнее, чем **I**. Р-ция, по-видимому, специфична для карбоксамидов, так как диметилметансульфонамид, тетраэтилсульфамид, диэтилцианамид, диметилнитрозамин и гексаметилфосфорамид не реагируют в этих условиях с бензоилхлоридом. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 7911. А. Ревзин

22402. **Реакции арилсульфоновых эфиров. III. О гидролизе метил-*n*-метилбензолсульфоната. Робертсон** (Reactions of arylsulphonic esters. III. On the hydrolysis of methyl *p*-methylbenzenesulphonate. Robertson R. E.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 10, 1536—1543 (англ.)

Скорость гидролиза метил-*n*-метилбензолсульфоната при начальной конц-ии 0,2 *M* изучалась методом электропроводности в интервале 0—80°. Уд. теплота активации ΔC_p (производная от энергии активации по т-ре) р-ции в воде найдена равной — 33,45 ± *кал/моль град*. Зависимость энергии активации ΔH от т-ры выражается ф-лой $\Delta H_T = \Delta H_0 + (-16{,}8385)\ RT$. При 298,16° K $\Delta H = -22220{,}4$ *кал/моль*. Сопоставляя данные по гидролизу ряда метильных соединений, автор предполагает, что главную роль в определении величины ΔC_p играет сольватация анионной части молекулы эфира. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 77609. А. Ревзин

22403. О гидролизе триалкилфеноксисиланов. Окерман (On the hydrolysis of trialkylphenoxysilanes. Akerman Evert), Acta chem. scand., 1956, 10, № 2, 298—305 (англ.)

Кинетика р-ции $R_3SiOC_6H_5 + H_2C$ $R_3SiOH + C_6H_5OH$, где $R — CH_3$, C_2H_5, $н$-C_3H_7, $н$-C_4H_9 и $н$-C_5H_{11}, изучалась в 51,4%-ном C_2H_5OH при 25° спектрофотометрически по поглощению C_6H_5OH или в щел. р-рах по поглощению $C_6H_5O^-$. Р-ция следует первому порядку относительно конц-ии силана и катализируется к-тами и щелочами. Константа скорости р-ции подчиняется ур-нию $k = k_1 + k_a, (H^+) + k_b(OH^- + C_2H_5O^-)$. Для $R — CH_3$ $k_1 \approx 10^{-3}$ сек.$^{-1}$ и зависит от конц-ии буфера; для остальных скорость некатализируемой р-ции неизмеримо мала. Скорость р-ции уменьшается с ростом длины алкильной группы: для $R — CH_3$ $k_a = 10{,}4$, $k = 330$; для $R—н$-C_5H_{11} 0,060 и 0,30 *л/моль сек.* А. Ревзин

22404. Изотопные эффекты при реакциях иона карбония. II. Разложение n-толуолдиазония. Льюис, Кинси, Джонсон (Isotope effects in carbonium ion reactions. II. The decomposition of p-toluenediazonium ion. Lewis Edward S., Kinsey Jimmy L., Johnson Robert R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4294—4296 (англ.)

При 35—62° в кислых водн. р-рах измерены скорости разложения ионов n-толуолдиазония и n-тридейтерометилдиазония, в котором, как это было установлено методом протонного магнитного резонанса, ~13% водорода в группе CH_3 замещено на дейтерий. Конц-ия диазониевой соли (I) по ходу р-ции определялась с большой точностью путем спектрофотометрических (λ 498 $m\mu$) измерений азопродукта, получающегося при обработке образцов, содержащих I, р-ром 2-нафтол-3,6-дисульфоновой к-ты в насыщенном $NaHCO_3$. Константы скоростей разложения дейтерированного (κ_D) и недейтерированного (k_H) ионов при 52,8° равны 2,562±0,019 и (2,518±0,025)·10^{-4} сек.$^{-1}$ соответственно и $k_H/\kappa_D = 0{,}983$. Торможение распада ионов I при замещении H группы CH_3 на D объясняется ослаблением связи C—H в переходном состоянии в результате сверхсопряжения. Часть I см. РЖХим, 1956, 21998. Г. Королев

22405. 1. Исследование изотопного обмена брома между бромидами элементов и органическими бромопроизводными. Несмеянов Ан. Н., Кабанов В. Я., Трусов Ю. П., Привалова М. М., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 3, 566—576

Энергия активации изотопного обмена брома между бромидами Na, Rb, Ca, Ba и $н$-C_4H_9Br (I) в абс. ацетоне приблизительно одинакова и равна 18—20 *ккал/моль*. Добавки воды, щелочи и нейтр. соли замедляют обмен между NaBr и I в абс. ацетоне. Обмен идет по ионному механизму. В разных р-рителях и при различных т-рах не обнаружен обмен брома между бромидами Cd, Zn, Sb и I. Установлен обмен брома между $SbBr_3$ и I и C_2H_5Br в газовой фазе. Разработан новый метод синтеза активных бромидов металлов путем их обмена с активным бромидом Na. Г. Сергеев

22406. Изучение кинетики реакции декаборана со спиртами. Бичелл, Микер (A kinetic study of the reaction of decaborane with alcohols. Beachell H. C., Meeker T. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 1796—1800 (англ.)

Кинетика р-ции $30\,ROH + B_{10}H_{14} \rightarrow 10\,B(OR)_3 + 22\,H_2$ идущей с выходом H_2 95—100% от теоретического, исследована при 25—32° по выделению H_2. Начальная скорость р-ции (5—10% превращения) подчиняется 1-му порядку относительно каждого реагента. В р-ре C_6H_6 найдены следующие значения энергии активации E (*ккал/моль* — первая цифра) и предэкспонента (*л/моль сек* — вторая цифра): $R — CH_3$ 31,6; $1{,}04 \cdot 10^{17}$; C_2H_5 25,7; $3{,}35 \cdot 10^{12}$; $н$-C_3H_7 24,5; $4{,}67 \cdot 10^{11}$; *изо*-C_3H_7 15,9; $8{,}53 \cdot 10^4$; $н$-C_4H_9 25,5; $3{,}45 \cdot 10^{12}$; *изо*-C_4H_9 20,7; $7{,}77 \cdot 10^8$; *втор*-C_4H_9 16,3; $3{,}17 \cdot 10^5$. Кроме того, р-ция $н$-C_4H_9OH с $B_{10}H_{14}$ изучена в р-рителях с разной диэлектрич. постоянной: CCl_4, CS_2, $н$-C_7H_{16}, диметилцеллозольве, C_6H_{12}, $C_6H_5CH_3$, $CH_3COOC_2H_5$, диоксане и три-$н$-бутилборате. Изучена также р-ция $B_{10}H_{14}$ с H_2O и D_2O в $CH_3COOC_2H_5$ как р-рителе. Опытные данные согласуются с ур-нием Кирквуда (Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 1934, 2, 351). А. Ревзин

22407. Скорость конденсации диметилмочевины в кислых растворах при нормальных температурах. Хамада, Курияма, Исидзука, Танака, Акаси (常温酸性水溶液中のニメチロール尿素の縮合反應速度について. 浜田英郎, 栗山捨三, 石塚昭, 田中穂波, 赤司和信), 工業化學雑誌. Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 10, 763—770 (япон.)

Скорость конденсации 1,3-диметилмочевины (0,016 M) в присутствии 0,016—0,105 M HNO_3 при 15—30° в течение 0—250 мин. определялась измерением свободного CH_2O. Предполагаемые продукты $CH_2(NHCONHCH_2OH)_2$ и $HOCH_2NHCONHCH_2N(CH_2OH)$-$CONHCH_2OH$.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 17, 11954. Katsuya Inouye

22408. О протекании реакции сочетания красителей с n-аминодиметиланилином. Эггерс, Фризер (Über den Reaktionsverlauf bei der Farbkupplung von p-Aminodimethylanilin. Eggers J., Frieser H.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 4, 372—376 (нем.)

Кинетика окислительного сочетания красной Вюрстера (I) в присутствии n-аминодиметиланилина как полностью окисленной ее формы изучалась без добавок окислителей при pH 6,4—7,4. Путем сравнения конц-ий полуокисленных и полностью окисленных форм, рассчитанных из равновесия р-ции диспропорционирования и найденных экспериментально, показано, что I в этих условиях сочетается с 5-хлоркрезолом (=2) и 2-окси-3,5-дихлордифенилом только через хинондиимин, образующийся из I по р-ции диспропорционирования. А. Ревзин

22409. О механизме полимеризации окиси этилена на феноле. Боблетер (Beitrag zum Mechanismus der Äthylenoxydpolymerisation an Phenol. Bobleter O.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 3, 483—490 (нем.)

Кинетика полимеризации окиси этилена (I) на феноле (II) как головной молекуле, в присутствии катализатора фенолята Na, измерялась способом абсорбции непрореагировавшей I из реакционной смеси конц. H_2SO_4 в эксикаторе. Результаты совпадают с полученным ранее методом фракционированной перегонки (РЖХим, 1955, 23474). В присутствии катализатора N,N-диметиланилина (III) не наблюдается перелома кинетич. кривой при поглощении 1 моля I. Спектры поглощения в спирт. р-ре III и смеси III с I в УФ-области в основном совпадают. Скорость р-ции описывается ур-нием $d[II]/dt = d[I]dt = k$ катализатор]. При 60° $k \approx 0{,}2$ мин.$^{-1}$, энергия активации р-ции составляет 16 *ккал/моль*. А. Ревзин

22410. Изучение скорости восстановления ароматических нитросоединений по методу Бичемпа. Яги, Мияути, Е Цзя-ю (Studies on the reduction rate of aromatic nitrocompounds by Bechamp's method. Yagi Sakae, Miyauchi Terukatsu, Yen Chia You), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 1, 194—200 (англ.)

Восстановление ряда ароматич. нитросоединений (I) до соответствующих первичных аминов в водн. р-рах HCl, в присутствии мелкораздробленного же-

леза в качестве катализатора, изучено в установке непрерывного действия, в условиях, соответствующих проведению промышленных процессов. Конц-ия I по ходу р-ции определялась либо рефрактометрически (при больших конц-иях I), либо полярографически (при очень низких конц-иях I). После периода индукции р-ция протекает по нулевому порядку с кажущейся энергией активации 3,66 *ккал/моль*, в то время как к концу р-ции наблюдался первый порядок. Восстановление идет главным образом на поверхности частичек железа. Из опытов с применением в качестве катализатора вращающегося железного диска, который помещался либо в водн., либо в углеводородный слой реакционной смеси, следует, что в начальной стадии р-ция протекает с большей скоростью на границе раздела железо — водн. слой. В конце р-ции скорости протекания ее на границе раздела железо — водн. слой и железо — углеводородный слой становятся практически равными. Изменение конц-ии ионов Cl^- в интервале 0,8—2,7 н. не влияет на скорость восстановления. При уменьшении $[Cl^-]$ в области $<0{,}8$ н. скорость р-ции резко падает. Реакционная способность различных мононитросоединений изменяется до некоторой степени параллельно взаимной растворимости водн. и углеводородного слоев в реакционной смеси. Г. Королев

22411. **Изучение окисления углей при низких температурах. Бастик** (Contribution à l'étude de l'oxydation des charbons à basses températures. Bastick Marthe), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 10, 1239—1246 (франц.)

22412. **Эмиссионная спектроскопия пламен смесей *н*-бутана и воздуха при низком давлении. Шартон, Лаффитт** (Spectrographie d'émission des flammes des mélanges de butane normal et d'air sous basse pression. Charton Monique, m-lle, Laffitte Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 5, 640—642 (франц.)

С помощью спектрографа средней дисперсии получены УФ- и видимый спектры пламен смесей различного состава при общем давл. 250 *мм* рт. ст. Сравнивались интенсивности полос C_2 (система Свана, переходы (0,0), (1,0), (2,0)) и полос CH (последовательности (0,0) переходов $^2\Delta \rightarrow {}^2\Pi$ и $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$). При 5—6% бутана наблюдается минимум отношения $I_{C_2\,(0,0)} : I_{CH\,(3900)}$, и максимум отношений $I_{C_2\,(0,0)} : I_{CH\,(3900)}$, $I_{C_2\,(1,0)} : I_{CH\,(4900)}$ и $I_{CH\,(4300)} : I_{CH\,(3900)}$. Р. Васильев

22413. **Кинетическое изучение взрывов в газах. Норриш, Пертер, Траш** (Kinetic studies of gaseous explosions. Norrish R. G. W., Porter G., Thrush B. A.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 651—656 (англ.)

Метод импульсного фотолиза (РЖХим, 1956, 9375) применен для гомог. инициирования газовых взрывов в замкнутой системе. Кинетика превращения в ходе взрывной р-ции регистрировалась по спектрам испускания и поглощения продуктов р-ции. Совокупность интенсивностей испускания и поглощения использовалась для регистрации т-ры взрыва в функции времени. Для взрывов в смесях C_2H_2-O_2-NO_2 получен ряд зависимостей интенсивностей испускания и поглощения (при длинах волн, характерных для CN, C_2, CH и OH) от времени. Г. Королев

22414. **Горение смесей окиси азота с водородом. I. Кинетика реакции в пламени. Розловский А. И.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 4, 912—921

Кинетика р-ции в пламени $H_2 + NO$ исследовалась по величине нормальной скорости пламени u_n в сферич. бомбе с центральным зажиганием (определяемой по скорости пламени на начальном участке пути) и по вычисленной т-ре горения T_b. Для смеси с $\alpha = 0{,}550$ и $P > 4$ *атм* $u_n \sim P^{0{,}482}$, для смеси с $\alpha = 0{,}338$ u_n не зависит от P. Вычисленная T_b достигает 3400° K, а u_n не превосходит 30 *см / сек*. Оценка энергии активации (E) в пламени по тепловой теории и по изменению u_n с T_b при $\alpha = 0{,}5 - 0{,}3$ привела к $E = 350$ *ккал/моль*, т. е. к величине, не имеющей реального значения. Определение E из абс. скорости р-ции, вычисленной по измеренному значению u_n, дает 49,9—51,6 *ккал / моль*. Используя это значение E и наблюдаемую зависимость u_n от P, автор определил зависимость u_n от P с учетом влияния P на диссоциацию и через нее [на T_b, т. е. при $T_b = \text{const}$, что дает порядок р-ции в пламени между 1,9 и 1,1. По кинетич. измерениям р-ция следует тримолекулярному закону. А. Соколик

22415. **Кинетическое изучение горения хлористого метила. Гендерсон, Хилл** (A kinetic study of methyl chloride combustion. Henderson Hubert T., Hill George Richard), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 874—878 (англ.)

Определяются нормальные скорости распространения пламени (СП) воздушных (I) и кислородных (II) смесей CH_3Cl в горизонтальных трубках с обоими открытыми концами (Gerstein M. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 418). Максим. СП I соответствует богатым смесям и равна 11,8 *см/сек*; СП стехиометрич. смеси равна 10,9 *см/сек*. Вычисленные равновесные т-ры сгорания I мало отличаются от соответствующих т-р для CH_3OH и CH_4, в то время как СП I для стехиометрич. состава в 4,14 и 3,31 раза меньше. СП I в ряду с $CH_3CH_2CH_2Cl$ и $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ находится в отношении 1 : 2; 35 : 2,7, что соответствует относительному ряду конц-ий Cl в этих соединениях: 1 : 2; 2 : 2,8. Предполагается, что уменьшение СП является следствием торможения хлором или его производными химических процессов горения углеводородов путем возвращения промежуточных стадий р-ции к более ранним (напр. $CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl$). Это же торможение проявляется в повышении нижнего концентрационного предела распространения пламени до 9,7%. Исследование влияния диаметра трубки (2,8; 2,4; 2,14 *см*) на СП II показало, что для богатых составов в трубке большого диаметра наступает турбулизация смеси, искажающая значение СП, а для бедных смесей в трубке малого диаметра проявляется влияние охлаждения стенок на СП. Предлагается новый метод оценки площади фронта пламени в трубке как полуэллипсоида, большая ось которого наклонена по отношению к оси трубки. В этом случае вычисленные значения СП получаются на ~5% выше, что ближе к значениям СП, полученным методом бунзеновской горелки. В. Басевич

22416. **К вопросу о длительности нормального сгорания углеводородов в связи с оценкой их свойств в условиях эксплуатации. Вишневский, Кару** (Sur la durée de la combustion normale des hydrocarbures et l'appréciation des carburantes et utilisation. Vichnievsky Robert, Karout Rotislav), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 16, 959—961 (франц.)

Найденное ранее (Vichnievsky R., Cuyot R., C. r. Acad. sci., 1949, **223**, 1699) соотношение между октановым числом (ОЧ) смесей первичных эталонов изооктан-*н*-гептан и длительностью сгорания до момента возникновения стука (ДС) при фиксированной степени сжатия исследовалось применительно к смесям первичных эталонов с 20, 50 и 60% бензола. Стук в этих смесях возникает раньше по циклу, чем в пер-

вичных топливах с таким же ОЧ. Кривая ОЧ—ДС для бензольных смесей смещена влево от кривой для первичных топлив. Такой же эффект дают олефиновые компоненты моторных топлив. Различие ДС для топлив различной хим. природы, но с одинаковым ОЧ, рассматривается как источник несоответствия между ОЧ, определенным в лабор. условиях и в дорожных испытаниях. В качестве меры антидетонационной стойкости топлив авторы предлагают рассматривать не ОЧ, а ДС. А. Соколик

22417. Стабильность медленной детонации. Шалль (Die Stabilität langsamer Detonationen. Schall Rudi), Z. angew. Phys., 1954, 6, № 10, 470—475 (нем.)

22418. Исследование детонации и антидетонатора методом кинетической спектроскопии. Эрхард, Норриш (Studies of knock and antiknock by kinetic spectroscopy. Erhard K. H. L., Norrish F. R. S.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A234**, № 1197, 178—191 (англ.)

Используя описанную ранее (РЖХим, 1953, 1478) методику регистрации изменения спектра испускания при фотохим. взрыве, инициированном вспышкой аргонновой лампы, авторы исследовали влияние тетраэтилсвинца (ТЭС) на детонационное воспламенение смесей C_2H_2-O_2, сенсибилизированных амилнитритом (при общем давл. $\leqslant 5$ *см* рт. ст.). Период индукции τ, измеряемый от момента вспышки до появления заметной интенсивности полос OH, зависит от интенсивности вспышки и энергии разряда. Добавка ТЭС удлиняет τ, одновременно ликвидируя детонационный характер взрыва. При добавке ТЭС регистрируются слабые резонансные линии во время периода индукции и интенсивный спектр PbO с максимумом, совпадающим с максимумом конц-ии OH. При фотохим. взрывах кислородных смесей бензола и этилбензола исчезают детонационный характер взрыва, полосы PbO в спектре и эффект ТЭС на τ. Отмечается отсутствие влияния диаметра сосуда и способа очистки поверхности сосуда на τ и на эффект ТЭС, что указывает на гомог. характер явления. А. Соколик

22419. Сравнительные скорости медленного горения кокса в кислороде и двуокиси азота. Артур, Фергусон, Лобер (Comparative rates of the slow combustion of coke in oxygen and nitrogen dioxide. Arthur J. R., Ferguson H. F., Lauber K.), Nature, 1956, **178**, № 4526, 206—207 (англ.)

Добавление 1% NO_2 к потоку воздуха, пропускаемого через металлургич. кокс при 480°, вызывает увеличение скорости газификации кокса (w), измеряемой по потере веса образца, в 1,56 раза. В атмосфере N_2, содержащего 1% NO_2, w вдвое меньше, чем в атмосфере чистого воздуха. Исходя из полученных результатов и из скорости гомог. термич. распада NO_2 (Bodenstein M., Ramstetter H., Z. phys. Chem., 1922, **100**, 68), авторы приходят к заключению, что, при наличии каталитич. поверхности кокса, газифицирующим агентом является атомарный кислород. А. Глазкова

22420. Изучение механизма взрыва электродетонаторов с помощью высокоскоростной фотографии. Уэмура, Морисигэ (Studies on the explosion mechanism of electric blasting caps by ultra-high-speed grid framing camera. Uyemura Tsuneyoshi, Morihige Terno), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 12, 1064—1067 (англ.)

Описывается применение высокоскоростной фотографии для изучения взрывного разрушения несветящихся объектов. Силуэтное изображение объекта, освещаемого ламной-вспышкой, проектируется на непрозрачный экран с рядом параллельных щелей. Прошедшие через щели световые полосы, соответствующие отдельным местам предмета, собираются объективом на вращающемся зеркале и, отразившись от него, попадают на пленку. Зеркало осуществляет временную развертку изображения. Установка позволяет получить скорость движения изображения по пленке большую 1000 *м/сек*. Зажигание лампы-вспышки и подрыв капсюля синхронизированы с вращением зеркала. С помощью этой установки изучалось разрушение медно-цинковых цилиндров (длина 17—35 *мм*, диам. 6,5—6,8 *мм*, толщина стенок 0,3 *мм*,) наполненных небольшим кол-вом ВВ (до 1 *г*). Полученные фотографии позволили получить картину разрушения цилиндра, длящегося ~10 μ сек. и зафиксировать скорости разрушения капсюля и истечения газов (> 4000 *м/сек*). А. Гладков

22421. Уравнение состояния, полученное с использованием теории детонации. Мурган (Equation of state from the theory of detonation. Murgai M. P.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 635 (англ.)

Ур-ние состояния, выведенное автором ранее (РЖХим, 1956, 6436), применимо для изучения детонационных свойств нитроглицерина и ТНТ. Предлагаемый метод решения этого ур-ния сравнивается с методом Кука (Cook M. A., J. Chem. Phys., 1947, 15, 518); причем автор считает, что полученное им решение не может быть найдено методом Кука. А. Гладков

22422. Действие соединений марганца и рения при разложении хлората калия. Вудс (Action of manganese and rhenium compounds in the decomposition of potassium chlorate. Woods Joe D.), Iowa State Coll. J. Sci., 1956, **30**, № 3, 457—459 (англ.)

При разложении (Р) $KClO_3$ в присутствии добавок KCl, обогащенного радиоактивным KCl^{36}, не обнаружено наличия активности у хлоратов или перхлоратов, откуда следует, что перхлораты при Р $KClO_3$ не образуются путем присоединения O_2 к хлориду (Glassner, Weidenfeld, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2464). Каталитич. действие соединений Mn при Р $KClO_3$, по-видимому, нельзя приписывать образованию $Mn(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (I), разлагающегося при 6—10° по ур-нию: $I \rightarrow MnO_2 + 2ClO_2 + 6H_2O$. В продуктах, оставшихся после Р $KClO_3$ при т-ре ~350°, катализированного соединениями Mn, Mn присутствует в виде смеси различных валентных состояний (от 3+ до 7+). При катализе соединениями Re в остатках Р обнаружен лишь перренат. Каталитич. активность Mn, в отличие от Re, сохраняется в течение длительного промежутка времени. Поскольку перманганат разлагается при 240°, а перренат при 1370°, каталитич. активность Mn и Re связывается с протеканием в системе окислительно-восстановительных р-ций соединений Mn и Re, что подтверждается результатами опытов с добавками к катализатору MnO, меченного MnO^{18}. Выделяющийся при Р $KClO_3$ кислород содержит O^{18} как в начале, так и в конце Р, причем некоторое кол-во O^{18} обнаруживается и в твердых остатках Р. Прекращение окислительно-восстановительных процессов, когда весь Re превращается в устойчивый перренат, приводит к прекращению каталитич. действия Re. При помощи автоматич. саморегистрирующих весов измерена убыль веса $KClO_3$ в результате выделения O_2 и установлено, что Р в начальной стадии следует 1-му порядку. Энергия активации (E) р-ции Р чистого $KClO_3$ равна 54 *ккал/моль*. E при катализе Re значительно ниже, чем при катализе Mn. E также меньше при катализе Mn и Re в промежуточных валентных состояниях. Г. Королев

22423. Изучение процесса высокотемпературного окисления металлического титана в парах воды. Лучкин Г. П., Ильин Г. Г., Физ. металлов и металловедения, 1956, 2, № 3, 521—523

Показано, что в атмосфере водяного пара при 700—

1200° окисляемость массивного металлич. Ti выше, чем в воздухе; это вызвано, по-видимому, более рыхлой структурой окалины, облегчающей диффузию O_2 через слой окалины к металлу. При 700° окалина не отделяется от Ti, а при 800—1200° — легко отделяется от него. Рентгенографически в окалине, полученной при окислении Ti в парах H_2O, обнаружена только фаза TiO_2 (рутил). Величина кристаллич. зерна TiO_2 уменьшается от наружного слоя окалины по направлению к металлу, что, по мнению авторов, показывает, что образование новых кристалликов TiO_2 происходит на внутренней стороне слоя за счет продиффундировавшего кислорода. О. Крылов

22424. К вопросу об окислении молибдена в области температур выше точки плавления MoO_3. Архаров В. И., Козманов Ю. Д., Физ. металлов и металловедение, 1956, **2**, № 3, 566

Показано, что при 900—1300° скорость окисления листового Mo в горизонтальной трубчатой печи не зависит от т-ры, в согласии с данными Ластмена (Lustman B., Metal Progr., 1950, **57**, 5, 629); в вертикальной трубчатой печи скорость окисления Mo экспоненциально растет с т-рой и, следовательно, зависит от циркуляции окислительной атмосферы. Рентгенографически в оксидной пленке, полученной при 900°, обнаружена MoO_3, а в оксидной пленке, полученной при 1100—1300°,— MoO_2. Предположено, что окисление начинается с образования MoO_2, которая вследствие ничтожной скорости диффузии атомов Mo через MoO_2 быстро окисляется до MoO_3, последняя же в свою очередь плавится и испаряется. О. Крылов

22425. Спонтанное окисление цинковой пыли. Имаи (亜鉛末の自然酸化の研究. 今井 弘), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 12, 887—890 (япон.)

Исследовано окисление порошка Zn, протекавшее в течение 75 дней: 1) на воздухе с 90 или 100%-ной относительной влажностью при 8, 12, 18 или 26° и 2) в атмосфере CO_2 или в воде при 10°. Повышение влажности воздуха, а также присутствие воды способствуют окислению Zn.

Chem. Abstr., 1955, **49**, № 17, 11370. Kastuya Inouye

22426. Влияние добавок окислов металлов на восстановление Mn_3O_4 углеродом. Авербух Б. Д., Чуфаров Г. И., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 8, 1739—1745 (рез. англ.)

Изучено влияние окислов металов и солей щел. и щел.-зем. металлов на скорость восстановления Mn_3O_4 (I) твердым углеродом в вакууме при 750—950°. Легко восстанавливающиеся окислы: Cu_2O, Fe_3O_4, Ag_2O, NiO и Co_3O_4 в кол-ве 5% от веса I не влияют существенно на скорость восстановления, а трудно восстанавливаемые окислы: CaO, MgO, SiO_2 и Al_2O_3 замедляют восстановление I, вероятно, вследствие образования поверхностного соединения с I. Добавки 1—10% $CaCO_3$ или Na_2CO_3 не оказывают существенного влияния на восстановление I графитом. Добавка 1—10% K_2CO_3, а также добавка KOH сильно ускоряют восстановление I графитом и березовым углем. Максим. ускорение достигается при 3%-ном K_2CO_3. Восстановление I березовым углем ускоряется также в присутствии Na_2CO_3. Предположено, что ускоряющее действие щел. солей связано с ускорением кристаллохим. превращений при внедрении металла в решетку графита, а также с повышением реакционной способности угля в р-ции газификации и с увеличением адсорбции CO_2 поверхностью угля. По мнению авторов, полученные данные подтверждают механизм восстановления окислов металов твердым углеродом через промежуточную газовую фазу. О. Крылов

22427. Изучение процесса спекания платинированной платины электрохимическими методами. III. Термическая обработка в атмосфере азота. Николаева М. И., Шлыгин А. И., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 8, 1729—1731 (рез. англ.)

Изучено влияние обработки платинированной Pt (I) в атмосфере N_2 при 20, 100, 200, 300, 400 и 500° на ее адсорбционные и каталитич. свойства. С повышением т-ры прокаливания в N_2 истинная поверхность (S) I непрерывно снижается от $1{,}3 \cdot 10^5$ *см*² при 20° до $0{,}03 \cdot 10^5$ *см*² при 500°. Адсорбционная способность I по отношению к H_2 пропорциональна S. Скорость рекристаллизации в N_2 гораздо меньше, чем в H_2, но несколько больше, чем в O_2. Константа скорости κ разложения H_2O_2 на I с ростом т-ры прокаливания до 400° падает, а при 500° несколько растет. Истинная каталитич. активность, т. е. k, отнесенная к единице поверхности I, с ростом т-ры прокаливания Pt в N_2 от 20 до 300° мало изменяется, с дальнейшим повышением т-ры растет и при 500° в ~ 15 раз превышает κ_1 при 20°. Активация I при термич. обработке в N_2 вызвана, по мнению авторов, активированной адсорбцией N_2, приводящей к деформации решетки катализатора. Части I и II см. Ж. физ. химии, 1950, **24**, 427, 534. О. Крылов

22428. Получение геленита и анортита при реакции в твердом состоянии. Лыгина В. В., Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та, 1956, **117** 33—54

При 900—1200° и экспозициях 2,5—10 час. изучены р-ции синтеза геленита ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) (I) при обжиге смесей: $2CaO + Al_2O_3 + SiO_2$ (крист.); $2CaCO_3 + Al_2O_3 + SiO_2$ (крист.); $2CaCO_3 + Al_2O_3 + SiO_2$ (аморфн.) и $2CaCO_3 + Al(OH)_3 + SiO_2$ (крист.), и синтеза анортита $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (II) при обжиге смесей: $CaO + Al_2O_3 + 2SiO_2$ (крист.); $CaCO_3 + Al_2O_3 + 2SiO_2$ (крист.); $CaCO_3$ + каолин и $CaCO_3 + Al(OH)_3 + 2SiO_2$ (крист.) Микроскопич. и рентгенографич. исследования показали, что при синтезе I и II образуются одни и те же промежуточные продукты. Предложен механизм р-ции в твердом состоянии: а) $n CaO + m Al_2O_3 = n\ CaO \cdot m Al_2O_3$ (12 : 7); б) $2CaO + SiO_2 = \beta\ Ca_2SiO_4$ или в) $n CaO \cdot m Al_2O_3 + SiO_2 = \beta\text{-}Ca_2SiO_4 + CaO \cdot Al_2O_3$; г) $\beta\text{-}Ca_2SiO_4 + Al_2O_3 = CaO \cdot Al_2O_3 + CaSiO_3$; д) $CaO \cdot Al_2O_3 + CaSiO_3 = 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; е) $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 2SiO_2 = CaSiO_3 + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Скорость изученных твердофазных р-ций возрастает в присутствии в качестве исходных материалов $CaCO_3$ и $Al(OH)_3$, а также при замене кристаллич. SiO_2 на аморфную. Введение минерализаторов (криолит, апатит и флюорит) ускоряет р-цию, но не изменяет ее направления. Введение WO_3 и $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ почти не влияет на скорость р-ции. Оптимальные условия при синтезе: 1200°, экспозиция $\geqslant 10$ час.; исходные материалы: $CaCO_3$, $Al(OH)_3$ и аморфная SiO_2. Редкое нахождение I в природе объяснено автором тем, что I является неравновесным минералом, будучи лишь промежуточным продуктом при р-ции образования II. О. Крылов

22429. Опыты по ориентированному росту аминокислот на фосфате алюминия. Зейферт (Versuche zur orientierten Aufwachsung von Aminosäuren auf Aluminiumphosphat. Seifert H.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 7, 156—157 (нем.)

Ориентированный рост аминокислот (глицина, оксипролина), наблюдавшийся ранее на ромбоэдрич. кварце ($SiSiO_4$), на изоструктурном с ним $AlPO_4$, имеющем почти ту же постоянную решетки, не был обнаружен ни при тех же т-рах, ни при повышении т-ры до 150°. Автор указывает, что ввиду различных электронных свойств поверхностей $AlPO_4$ и кварца эти в-ва должны отличаться и по своим каталитич. и силикогенным свойствам, и изучение свойств $AlPO_4$ не может дать ничего нового для решения проблемы борьбы с силикозом. О. Крылов

22430. Доклады на 4-м совещании по катализу (觸媒討論會をかえりみて), 觸媒, Сёкубай, Catalist, 1955, № 12, 1—195 (япон.)

Доклады, сделанные в июле 1955 г. в Университете Хоккайдо: Оикава — «Геометрический и «электронный» факторы при р-циях на водородном электроде. Ясумори — Метод расчета поверхностной потенциальной энергии в реакционной системе. Ямагути — Об «активных центрах» на поверхности металлов, Такэути, Сакагути, Оцука — Адсорбция азота на Cu-катализаторе. Такэути, Сакагути, Нодзука — Поверхность смешанного Cu- Ni-катализатора. Сато — Рекомбинация атомов H на поверхности металлов (рекомбинация на Pt). Мори, Кобаяси, Хирота — Реакция изотопного обмена между тяжелым кислородом и CO_2 в присутствии серебряного катализатора. Амелия — О гидрогенизации ацетиленовых связей. Сато, Ота — Замечание по поводу адсорбционной активности Pd-катализатора, применяемого при гидрогенизации ацетилена. Утида, Огино — Исследование $ZnO \cdot Cr_2O_3$-катализаторов. Кристаллич. структура катализаторов и изменения их электропроводности и каталитич. активности при разложении метанола. Сато — Окисление Co на ZnO—Cr_2O_3-катализаторах. Одзаки — Температурная зависимость длительности периода индукции р-ции полимеризации этилена в присутствии катализатора NiO, нанесенного на каолин. Кавагути — Исследование катализатора NiO, нанесенного на диатомовую землю. Ур-ние скорости контактной полимеризации пропилена при сравнительно высокой т-ре. Саката, Морита — О механизме р-ции каталитич. обмена атомов O между водяным паром и газообразным O_2 в присутствии окиси хрома. Синдо — О скоростях каталитич. р-ции на полупроводниках. Тада, Куронума — Окисление 1,2,3-тринитрозотриазоциклогексана. Урусибара, Кобаяси, Нисимура, Уэхара — О приготовлении никелевого катализатора по методу Урусибара, Кобаяси, Нисимура, Уэхара. Цузуми — Исследование нефтяных катализаторов. Судзуки — Электронномикроскопич. изучение катализаторов — Галоидных соединений металлов. Кубота, Танигути — Исследование катализаторов, содержащих TiO_2. Окисление SO_2 в присутствии катализаторов V_2O_5—TiO_2; V_2O_5—K_2SO_4—TiO_2; V_2O_5—SiO_2. Ямагути — Фигуры окисления на металлах. Судзуки, Ямадзаки — Электронно-микроскопич. изучение созревания гелей гидраргиллита и гидроокиси Al. Мия, Ямадзаки, Хори, Аояма — О механизме р-ции на водородном электроде в ванне с Hg-электродами. Яманака — О новом Ni-катализаторе. Сато, Ота — Дополнение к докладу «Замечание по поводу адсорбционной активности Pd-катализатора гидрогенизации ацетилена». Урусибара, Кобаяси, Нисимура, Уэхара — Дополнения и исправления к докладу «Приготовление Ni-катализаторов по методу Урусибара, Кобаяси, Нисимура, Уэхара». Кубота, Танигути — Дополнения и исправления к докладу «Исследование катализаторов, содержащих TiO_2». Хориути — Выступление по докладу Оикава. Хориути — Выступление по докладу Сато. См. также РЖХим, 1956, 46433.

А. Шехтер

22431. Электронная теория катализа. I. Металлы. Жермен (Théorie électronique de la catalyse. I. Métaux. Germain J. E.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8-9, 1305—1313 (франц.)

Рассмотрены теоретич. представления о влиянии электронной структуры металлов на хемосорбцию и катализ. Разобраны выводы зонной теории металлов (Gurney, Phys. Rev., 1935, 47, 479) и теории резонанса Паулинга (Pauling L., Proc. Roy. Soc., 1949, A196, 343), а также данные по связи каталитич. свойств металлов и сплавов и действия промоторов и носителей с некоторыми электронными свойствами (числом дырок в *d*-зоне или магнитной восприимчивостью, числом валентных электронов, степенью заполненности *d*-уровней по Паулингу, работой выхода электрона). Библ. 60 назв.

О. Крылов

22432. Полупроводники как катализаторы химических реакций. Волькенштейн Ф. Ф., Успехи физ. наук, 1956, 60, № 2, 249—293

Обзор. Библ. 51 назв.

А. Ш.

22433. Изучение окисного цинк-хромового катализатора. II. Изменение каталитической активности по отношению к разложению метанола при добавлении окиси хрома, и влияние структуры на активность. Утида, Огино (Study on zinc oxide-chromium oxide catalyst. II. Variation of catalytic activity for methanol decomposition with addition of chromia and structural dependence of activity. Uchida Hiroshi, Ogino Yoshisada), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 5, 587—594 (англ.)

Изучена зависимость каталитич. активности (КА) по отношению к разложению CH_3OH, а также электропроводности (σ) от состава катализаторов ZnO—Cr_2O_3, приготовленных либо пропиткой порошка ZnO р-ром $Cr(NO_3)_3$ (I), либо соосаждением гидроокисей Cd и Zn (II), с последующим прокаливанием при 400° и спеканием при 600°. В случае I КА при 350° достигает максимума, а при 400° — минимума при 26 мол. % Cr_2O_3; в случае II КА достигает максимума при 350 и 400° при 40 мол. % Cr_2O_3. После восстановления в H_2 или прокаливания в вакууме при 350° σ падает с ростом содержания Cr_2O_3, а после прокаливания в O_2 при 450° — растет с ростом процента Cr_2O_3. Энергия активации (E) разложения CH_3OH, изученного при 350—430°, падает с ростом содержания Cr_2O_3, достигая минимума при 26% Cr_2O_3 (8 *ккал* в случае I и 10 *ккал* в случае II), после чего растет до 30 *ккал/моль* для чистой Cr_2O_3. Аналогично изменяется E электропроводности. E разложения CH_3OH и проводимости для чистой ZnO испытывает излом при 330°. Между E и предэкспоненциальным множителем A в ур-нии скорости р-ции $\nu = A \exp(-E/\kappa T)$ существует линейная зависимость. С ростом содержания Cr_2O_3 поверхность катализатора и кол-во избыточного O_2 возрастают сначала медленно, а затем, начиная с 30—40% Cr_2O_3, быстро. На рентгенограммах и электронограммах катализаторов не видно линий Cr_2O_3 и есть только линии ZnO и $ZnCr_2O_4$, интенсивность которых достигает максимума при 25—30% Cr_2O_3. Предположено, что присутствие $ZnCr_2O_4$ снижает E разложения CH_3OH и проводимости, а присутствие Cr_2O_3 и ZnO повышают E и что лимитирующей стадией разложения CH_3OH является адсорбция реагента на атомах O поверхности (или переход электрона между реагентом и атомом O). Линейная зависимость между E и A объяснена существованием каталитич. центров разной активности. Часть I см. РЖХим, 1957, 3841.

О. Крылов

22434. Связь между каталитической активностью и электропроводностью смеси катализаторов ZnO—Cr_2O_3. Дерень Г., Габер Г., Мровец С., Бюл. Польской АН, 1956, Отд. III, 4, № 2, 103—107

Изучены каталитич. активность (КА) (т. е. кол-во CH_3CHO, образующееся при дегидрировании C_2H_5OH в 20%-ной смеси с водой) и электропроводность (σ) следующих в-в: 4ZnO + Cr_2O_3; 3ZnO + Cr_2O_3; 2ZnO + + Cr_2O_3; ZnO + Cr_2O_3; ZnO + 2Cr_2O_3; ZnO + 3Cr_2O_3; ZnO + 4Cr_2O_3; ZnO и Cr_2O_3 при 250—550°. Для катализаторов с высоким содержанием ZnO σ возрастает в процессе р-ции, как на электронных полупроводниках (РЖХим, 1956, 28534). Для катализаторов, более богатых Cl_2O_3, в процессе р-ции при т-рах $< 450°$ σ падает, а при т-рах $> 450°$ сначала падает, а затем растет, как это наблюдалось для дырочных полупроводников (РЖХим, 1956, 39075). Для ZnO, 3ZnO +

$+ Cr_2O_3$ и $4ZnO + Cr_2O_3$ КА и σ с повышением т-ры возрастают, достигают максимума при 350°, а затем падают. Для $2ZnO + Cr_2O_3$, $ZnO + Cr_2O_3$, $ZnO + 3Cr_2O_3$, $ZnO + 4Cr_2O_3$ и Cr_2O_3 КА при повышении т-ры возрастает, достигает максимума при 450°, а затем падает, а σ непрерывно падает с ростом т-ры. Для $ZnO + Cr_2O_3$ КА и σ увеличиваются с ростом т-ры, достигают максимума при 400°, а затем проходят через минимум при 450° и далее снова возрастают. Во всех случаях между КА и Δ lg σ (т. е. изменениями значений lgσ) существует линейная зависимость.

О. Крылов

22435. Изучение прочности связи яда с катализатором. Часть I. Теплоты адсорбции этилсульфида и тиофена на платине. Мэкстед, Джозефс (Studies of the strength of poison-to-catalyst bonds. Part I. Heats of adsorption of ethyl sulphide and thiophen on platinum. Maxted E. B., Josephs M.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2635—2639 (англ.)

Калориметрическим методом измерены дифференциальные теплоты адсорбции (Q) на Pt-черни типичных каталитич. ядов этилсульфида (I) и тиофена (II) при 0° и 27°, а также H_2 при 27°. Начальные Q, полученные экстраполяцией к нулевому покрытию, равны для I 65—70, для II 33, для H_2 18—20 *ккал/моль*. С ростом покрытия Pt Q падают при 27° линейно, а при 0° по вогнутой кривой с быстрым падением Q при небольших покрытиях. Разность между значениями Q для I и II близка к величине энергии резонанса II, равной 31 *ккал/моль* (Паулинг Л. «Природа химической связи», М., 1948 г.). Авторы считают вероятным, что II при адсорбции на Pt теряет свою резонансную структуру, как это было ранее предположено для бензола (Smith и др., J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 272).

О. Крылов

22436. Взаимодействие дейтерия с олефинами и парафинами на геле окиси хрома. Беруэлл, Литлвуд (Interaction of deuterium with olefins and alkanes on chromium oxide gel. Burwell Robert L. Jr, Littlewood Anthony B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4170—4171 (англ.)

На геле Cr_2O_3, полученном дегидратацией гидроокиси при 400°, 1-гексен при дейтерировании при 42° на 89,5% превращается в дидейтерогексан, в основном в 1,2-d_2-гексан; при 150° образуются также дейтерогексаны с другим числом атомов D; 1-бутен при —20° дает в основном 1,2-d_2-бутан; аналогично реагирует циклопентен при 27°; этилен при 0° и —78° дает d_2-этан. Обмен D_2 с гексаном приводит в основном к образованию дейтерогексанов, кол-во которых резко падает с числом атомов D; при повышении т-ры от 201 до 350° скорость обмена возрастает. Указано, что, ввиду меньшей кратности обмена по сравнению с р-циями между D_2 и углеводородами в присутствии металлич. катализаторов (см. напр., Wagner C. D. и др. J. Chem. Phys., 1962, **20**, 338; РЖХим, 1955, 36912), описанные р-ции можно использовать для препаративных целей.

О. Крылов

22437. Исследование механизма каталитического гидрирования органических сернистых соединений на железо-хромовом катализаторе с применением метода меченых атомов. I. Исследование механизма каталитического гидратирования сероуглерода и тиофена. Ивановский Ф. П., Кальварская Р. С., Бескова Г. С., Соколова Н. П., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 8, 1860 (рез. англ.)

Изучены р-ции гидрирования сероуглерода (1) при 200° и гидрирования тиофена (2) при 300° на катализаторе, содержащем ~88% Fe_2O_3, ~8% Cr_2O_3, ~3,7% SO_4, ~ 1% MgO, и перед опытом, сульфидированном с помощью H_2S^{35}. Сопоставление данных по радиоактивности газообразных продуктов р-ции с соответствующими % превращения привело авторов к выводу, что р-ции (1) и (2) протекают в 2 стадии, через образование промежуточных соединений с катализатором $|FeS^{35}|$. Первой стадией обеих р-ций является процесс: $H_2 + |FeS^{35}| = H_2S^{35} + |Fe|$, далее (1) идет по схеме: $CS_2^{32} + 2|Fe| + 2H_2 \rightarrow 2|FeS^{32}| + CH_4$, а (2) по ур-нию $C_4H_4S^{32} + |Fe| + 3H_2 \rightarrow |FeS^{32}| + C_4H_{10}$. В условиях опыта обмен CS_2, тиофена или H_2S с катализатором FeS^{35} сильно заторможен, однако обмен S^{35} между H_2S и CS_2 при 200° в присутствии сульфидированного катализатора протекает со значительной скоростью. Эту р-цию предложено использовать, как метод введения S^{35} в молекулу CS_2.

О. Крылов

22438. Температурная зависимость скорости окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах. Гербурт-Гейбович Е. В., Боресков Г. К., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 8, 1801—1806 (рез. англ.)

Изучена температурная зависимость скорости окисления SO_2 на непористом промотированном ванадиевом катализаторе (К) при 380—520° в газовой смеси, содержащей 5,3% SO_2 и 19,9% O_2. На кривой $\lg k - 1/T$ при ~ 475° обнаружен излом. Так как на К исключено влияние внутренней диффузии, то в этом случае излом не может быть обусловлен переходом во внутреннедиффузионную область. Т-ра излома зависит от состава реакционной смеси и с повышением начальной степени контактирования от 30 до 75% понижается от 475 до 440°. С т-рой излома почти совпадает т-ра восстановления активного компонента К, которая также снижается с ростом начального % превращения. Это привело авторов к выводу, что возникновение излома на графике $\lg k - 1T$ связано с хим. превращением каталитич. активного компонента К при низких т-рах в неактивный сульфат ванадила $VOSO_4$. Уточнены значения констант скорости окисления SO_2 на К ниже 460° и оптимальные т-ры осуществления процесса при степенях превращения > 97%. Сделан вывод, что для достижения % превращения > 97 целесообразно снижать т-ру в последних по ходу газа слоях К ниже 440°.

О. Крылов

22439. Каталитическое влияние различных металлнафтенатов на жидкофазное автоокисление *n*-ксилола. Ота, Марумо (*p*-キシレンの自働酸化における各種ナフテン酸金属塩の觸媒効果・太田暢人,丸毛三郎) 工業化學雑誌, Koгё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 10, 798—803 (япон.)

Очищенный *n*-ксилол (I) смешивался с 1—5·10^{-4} мол.% одного из металлнафтеновых катализаторов (нафтенаты Mg, Ba, Hg(2+), Al, Pb, Ag, Zn, Mn, Ni, Co, Fe(3+), Cr, U, Cu(2+) и окислялся в спирте в струе воздуха (5 *л/час*) при 135—136° в течение различных промежутков времени (до 24 час.); продуктами окисления были *n*-толуиловая к-та, *n*-фталевая к-та, *n*-толуиловый альдегид и *n*-толил карбинол. По механизму р-ции исследованные катализаторы разделены авторами на 3 группы: 1) нафтенаты Na, Mg, Ba, Hg(2+) и Al (незначительное разложение гидроперекиси I; максим. скорость окисления 1—2 мол.%/час., окисление прекращалось через несколько часов); 2) нафтенаты Pb, Ag, Zn, Mn, Ni, Fe(3+), Co и Cr (интенсивное разложение гидроперекиси I с образованием реакционноспособных радикалов; максим. скорость окисления 3—4 мол.%/час; 3) нафтенаты U, V и Cu(2+) (очень интенсивное разложение гидроперекиси I и сильное отравление катализаторов). Обсуждаются возможные механизмы р-ции.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 17, 11981. Katsuya Inouye

22440 К. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. Рогинский С. З., М., АН СССР, 1956, 611 стр., илл., 33 р. 10 к.

22441 К. Успехи в катализе и связанных с ним областях. Том 7. Ред. Франкенбург, Комаревский, Райдил (Advances in catalysis and related subjects. Vol. VII. Eds Frankenburg W. G., Komarewsky V. I., Rideal E. K.), New York, Acad. Press Inc., 1955, 362 pp., ill.) (англ.)

Сборник обзорных статей. Некролог о Николае Дмитриевиче Зелинском. Электронный фактор в гетерогенном катализе. Бэйкер, Дженкинс (Baker M. McD., Jenkins G. L.). Хемосорбция и катализ на окисных полупроводниках. Парравано, Будар (Parravano G., Boudart M.), Эффект компенсации в гетерогенном катализе. Кремер (Cremer E.), Автоэлектронная эмиссионная микроскопия и некоторые приложения к катализу и хемосорбции. Гомер (Gomer Robert), Адсорбция на металлич. поверхностях и ее связь с катализом. Бекер (Becker Joseph A.), Приложения теории полупроводников к проблемам гетерогенного катализа. Хауффе (Hauffe K.). Роль поверхностных барьеров в адсорбции на примере окиси цинка. Моррисон (Morrison S. Roy), Электронное взаимодействие между металлическими катализаторами и хемосорбированными молекулами. Зурман (Suhrmann R.), Том 6 см. РЖХим, 1956, 25207. А. Ш.

См. также: раздел *Производство катализаторов и сорбентов* **и рефераты** Реакционная способность и строение 21948, 21950, 22780, 22785, 22787, 22790—22800. Кинетика и механизмы р-ций 21936, 21955, 21963, 22647, 22831, 22834. Гетерогенный катализ; неорганич. 22607; органич. 22772, 22889, 23032, 24335. Топохимия 22306, 22662. Производство и св-ва катализаторов 22911, 22943, 22944, 23763, 23767, 24244, 24245, 24334. Каталитические процессы 22854, 24242, 24243, 24246, 24247, 24249, 24250, 24256, 24320, 24321, 25566, 25567. Др. вопр. 22843

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

22442. Фотохимическая реакция водорода с кислородом при λ-1849 А. Волман (Photochemical oxygen-hydrogen reaction at 1849 A. Volman David H.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 288—292 (англ.)

Фотоокисление (ФО) H_2 под действием радиации λ 1849А изучено в струе при комнатной т-ре и при общем давл. 1 *атм*. Конц-ия образующегося в ходе ФО O_3 определялась йодометрически, а конц-ия H_2O_2—перманганатометрически. Одновременно гравиметрически измерялась суммарная конц-ия $H_2O + H_2O_2$. При варьировании скорости струи (V) от 0,3 до 3 *л/мин* обнаружено, что выход O_3 увеличивается почти линейно с ростом V, а выход H_2O — падает. Выход H_2O_2 растет, достигая насыщения выше некоторого значения V. В смесях, в которых H_2 заменен на He, выход O_3 при увеличении V также достигает предельной величины. При постоянных V и $[O_2]$ увеличение конц-ии H_2 в смеси приводит к росту выхода H_2O и H_2O_2 и к падению выхода O_3, причем предельная конц-ия H_2O_2 достигается в присутствии N_2 в качестве инертного разбавителя быстрее, чем в присутствии He, а предельная конц-ия H_2O наоборот — медленнее. Полученные результаты согласуются с данными для ФО, инициируемого радиацией 1720 А (Smith H. A., Napravnik N., J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 385). Обсужден механизм образования каждого из продуктов ФО, причем считается, что начальными активными центрами при ФО являются атомы О, образующиеся путем предиссоциации фотовозбужденных молекул O_2. Г. Королев

22443. Термические эффекты в фотохимических реакциях, сенсибилизированных ртутью. Часть 2. Взаимодействие атомного водорода с олефинами. Часть 3. Реакции в смесях водорода с кислородом. Каллир, Робб (Thermal effects in mercury photo-sensitized reactions. Part 2. The interaction of atomic hydrogen with olefines. Part 3. Reactions in hydrogen + oxygen mixtures. Callear A. B., Robb James C.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 5, 638—648; 649—656 (англ.)

2. Изучалась р-ция атомов Н с C_2H_4 и C_3H_6 при 31°. Атомы Н получались в результате фотохим. сенсибилизированного Hg распада H_2. Конц-ия атомов Н измерялась на теплоте рекомбинации на проволоке. Скорость р-ции измерялась по повышению т-ры газа (часть 1, РЖХим, 1957, 18560). Дана теория метода в приложении к р-ции атома Н с олефином. Измерены зависимости выделяющегося тепла от давления в интервале 0—150 *мм* рт. ст. для смесей: $H_2 + 1,4\%\ C_2H_4$, $H_2 + 4,8\%\ C_2H_4$, $H_2 + 1,4\%\ C_3H_6$. Вычислено значение эффективности столкновений для р-ции Н + олефин: для C_2H_4 $2,4 \cdot 10^{-4}$, для C_3H_6 $5,1 \cdot 10^{-4}$.

3. Изучалась фотохим. сенсибилизированная Hg р-ция H_2 с O_2 в смесях с малым содержанием O_2 (0,5—5,5%) при 31°. Авторы считают, что в этих условиях р-ция инициируется почти исключительно атомами. Приведена цепная схема процесса, где активными центрами являются HO_2, OH, H. На основании полученных данных сделан вывод о необходимости учитывать диффузию активных частиц к стенкам. Получено, что среднее время жизни радикала (OH или HO_2) $< 10^{-4}$ сек. Энергия активации р-ции $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ равна ~ 6 *ккал/моль* (в предположении, что стерич. фактор равен 1). Получено выражение для конц-ии атомов Н, которое хорошо описывает эксперим. кривые зависимостей тепловыделения (т. е. скорости р-ции) от давления. При р-ции смеси H_2 с 5% O_2 и 5% C_2H_4 при высоких давлениях тепла выделяется больше, чем в смеси H_2 только с O_2 или только с C_2H_4. Это указывает на р-цию радикала HO_2 с C_2H_4. Изопентан не реагирует с HO_2. Р. Колесникова

22444. Стабилизация метильного радикала. Мейдор (The stabilization of methyl radical. Mador I. L.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 9, 1617 (англ.)

При фотолизе пленки CH_3J при 4° К последняя приобретает красный цвет в проходящем свете. При нагревании пленки после фотолиза до 30—40° К происходит сильное разогревание и разрушение пленки. Это явление автор объясняет рекомбинацией «замороженных» радикалов. Х. Багдасарьян

22445. Первичное разложение возбужденной молекулы анилина в парах. Стивенс (First-order decomposition of excited aniline molecules in the vapor phase. Stevens B.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1272—1273 (англ.)

Обсуждается поведение молекулы анилина в парах при возбуждении различными длинами волн. Возбуждение линией 2878 А не вызывает заметного разложения. Как показал Б. С. Непорент (Ж. физ. химии, 1939, **13**, 965), уменьшение длины волны возбуждающего кванта приводит к уменьшению времени жизни возбужденного состояния за счет увеличения вероятности безызлучательных переходов согласно соотношению $\tau = 1/(f + d)$, где τ — время жизни, f и d — вероятности переходов соответственно с излучением и без излучения. Вероятность потери энергии без излучения согласно мономолекулярной теории может быть выражена соотношением $d =$ **exp** $(-E/RT$ (кол), где ν и E = частота и энергия активации, T(кол.) $= T +$ + (ν (возб.) —$_0$)/C (кол.), C (кол.) — колебательная

теплоемкость. Для анилина наблюдается линейная зависимость между lg*d* и 1/*T* (кол.). Из рассмотрения полученных данных автор приходит к выводу, в согласии с Б. С. Непорентом, что дезактивация молекул анилина после возбуждения в области 2800—2500 А наступает вследствие фоторазложения **по связи C—N.**

В. Клочков

22446. **Фотолиз кетена в присутствии водорода. Чанмьюгам, Бертон** (Photolysis of ketene in the presence of hydrogen. Chanmugam J., Burton Milton), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 7, 1021—1022 (англ.)

Кол-ва C_2H_6 и $C_2H_4D_2$, образующихся при фотолизе кетена при 20—400° увеличиваются в присутствии H_2, D_2 и эквимолекулярной смеси H_2-D_2, причем в присутствии D_2 (без H_2) образуется только $C_2H_4D_2$. Этот факт, а также отсутствие C_2H_5D в продуктах р-ции противоречит, по мнению авторов, сделанному ранее (РЖХим, 1956, 77652) выводу о том, что при фотолизе кетена в этих условиях этан образуется главным образом по р-ции $2CH_3 \rightarrow C_2H_6$.

З. Майзус

22447. **Ингибирование гидрохиноном фотоокисления жидкого эфира бензойной кислоты при 15°. Дебиэ, Никлоз, Летор** (Inhibition par l'hydroquinone de la phote-oxydation de l'éther benzylique liquide à 15° C. Debiais Louis, Niclause Michel, Letort Maurice), C. r. Acad. sci., 1954, 239, № 17, 1040—1042 (франц.)

22448. **Долгоживущие состояния в фотохимических реакциях. II. Фотовосстановление флуоресцеина и его галогенопроизводных. Эйделман, Остер** (Long-lived states in photochemical reactions. II. Photoreduction of fluorescein and its halogenated derivatives. Adelman Albert H., Oster Gerald), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 3977—3980 (англ.)

Исследовано фотовосстановление флуоресцеина и его галогенопроизводных в р-ре в присутствии аллилтиомочевины. Методика исследования описана ранее (часть I, РЖХим, 1957, 11309). Флуоресцеиновые красители ведут себя в отношении фотовосстановления аналогично эозину, отличаясь только константами скоростей. С введением атомов галогенов спектры поглощения, флуоресценции и длинноволновой полосы фосфоресценции сдвигаются к большим λ. Сила осциллятора 1-го перехода и внутреннее время жизни 1-го возбужденного состояния, полученные из площади 1-й полосы поглощения, равны для всех исследованных соединений $f = 0{,}54 \pm 0{,}07$ и $\tau_0 = 4{,}4 \pm 0{,}6 \cdot 10^{-9}$ сек. Доля возбужденных молекул красителя, переходящих в метастабильное состояние, мало изменяется с галогенизацией; одновременно сохраняется постоянным ($\sim 10^{-4}$ сек.) и время жизни метастабильных молекул в воде при комнатной т-ре. Выход флуоресценции с галогенизацией заметно падает. Наблюдалось интенсивное тушение фосфоресценции флуоресцеина при —100° в глицерине *n*-фенилендиамином и другими в-вами. *n*-Фенилендиамин, пикриновая к-та, анилин и другие в-ва подавляют фотовосстановление, что приписывается дезактивации ими метастабильного состояния при столкновении, причем процесс носит диффузионный характер. Метастабильное (долгоживущее) состояние авторы отождествляют с триплетным.

В. Ермолаев

22449. **Выход флуоресценции паров и растворов замещенных фталимидов. Борисевич Н. А., Зелинский В. В., Непорент Б. С.,** Докл. АН СССР, 1954, 94, № 1, 37—39

22450. **Длительность флуоресценции мезопроизводных антрацена. Черкасов А. С., Молчанов В. А., Вембер Т. М., Волдайкина К. Г.** Докл. АН СССР, 1956, 109, № 2, 292—294

На фазовом флуорометре измерены средние длительности флуоресценции р-ров ($\tau_э$) антрацена (А) и 46 его мезопроизводных (алкил-, арил-, галогено-, амино, ацетил-, нитро-, метокси- и ряд других замещенных А) в C_2H_5OH при комнатной т-ре. Значения $\tau_э$ для указанных производных А лежат в интервале $1{,}0$—$12{,}0 \cdot 10^{-9}$ сек. Значения $\tau_э$, деленные на величину абс. квантового выхода флуоресценции (η) в-в, измеренного в тех же условиях, сравниваются с «предельным» временем жизни 1-го возбужденного состояния τ_a, полученным из площади длинноволновой полосы поглощения р-ров производных А. Показано, что значения $\tau_э/\eta$ и τ_a лучше совпадают, если расчет τ_a производить по ф-ле, предложенной Ферстером (Förster T., Fluoreszenz organischer Verbindungen. Göttingen, 1951, S. 158), чем по обычной ф-ле Кравца — Эйнштейна. Совпадение τ_a и $\tau_э$ (η хорошее для производных, у которых η больше, чем у А). В случае заместителей, уменьшающих τ, $\tau_э / \eta > \tau_a$, что объясняется наличием в этом случае тушения, не связанного с сокращением τ.

В. Ермолаев

22451. **Перенос энергии возбуждения от растворителя к растворенному люминофору в жидких и твердых растворах. Беликова Т. П., Галанин М. Д., Чижикова З. А.,** Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, **20**, № 4, 384—387

Теория резонансного переноса энергии применена при рассмотрении явлений передачи энергии от р-рителя к растворенному люминофору, возбуждаемому излучением большой энергии в р-рах терфенила в ксилоле и антрацена в толуоле. В этих случаях перенос энергии нельзя объяснить реабсорбцией, вследствие малого выхода свечения чистых р-рителей. Сравнение с теорией резонансного переноса показало, что эксперим. значения вероятности переноса энергии от р-рителя к люминофору более чем на порядок превышают вычисленные теоретически в предположении, что молекулы неподвижны во время возбужденного состояния. Если учесть влияние диффузии и предположить, что перенос энергии происходит со значительной вероятностью только при «соударении» молекул, то получается хорошее совпадение эксперим. и теоретич. результатов. Произведено сравнение эксперим. результатов с теорией резонансного переноса в случае сенсибилизированной люминесценции нафтацена в антрацене. Эксперим. и теоретич. значения длительности возбужденного состояния антрацена близки только в том случае, если учитывается миграция возбуждения по решетке антрацена.

В. Клочков

22452. **Физико-химические основы химического действия излучения. Аниансcон** (Strålningskemiens fysikalisk-kemiska grunder. Aniansson Gunnar), I. V. A., 1956, **27**, № 5 ,184—195 (швед.)

Обзор. Библ. 17 назв.

Х. Багдасарьян

22453. **Химические эффекты (*n*, 2*n*)-активации йода в йодистых алкилах. Мак-Коли, Хилсдорф, Гейслер, Шулер** (Chemical effects of (*n*, 2*n*) activation of iodine in the alkyl iodides. McCauley Charles E., Hilsdorf George J., Geissler Paul R., Schuler Robert H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3246—3252 (англ.)

Определено общее удерживание радиоактивности (УР) в составе органич. продуктов при облучении быстрыми нейтронами жидких и твердых C_2H_5J **(I)**, *н*-C_3H_7J **(II)**, *изо*-C_3H_7J **(III)**, *н*-C_4H_9J **(IV)** и *втор*-C_4H_9J, а также распределение радиоактивности (РР) между продуктами (выделенными на носителях) соответствующих р-ций. В присутствии кислорода и в особенности свободного йода УР и РР в результате р-ции $J^{127}(n, 2n)J^{126}$ в йодистых алкилах почти точно совпадают с соответствующими эффектами р-ции $J^{127}(n,\gamma)J^{128}$ (Schuler R. H., Hamill W. H., J. Amer. Chem. Soc., 1952,

74, 6171). В отсутствие O_2 и J наблюдались повышенные УР при облучении жидких йодистых алкилов в основном за счет вызванного радиолизом увеличения содержания радиоактивного исходного продукта р-ции на несколько процентов. Подавляющее действие J на УР особенно сильно сказывается при относительно небольших содержаниях J. Механизм действия J, по-видимому, диффузионный (РЖХим, 1956, 42653). РР при облучении **II** и **III** сравнивается с литературными данными по облучению соответствующих бромидов (Fox M. S., Libby W. F., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 487). При облучении жидких йодистых алкилов 75% УР приходится на исходные меченые продукты. Содержание меченых дийодидов среди продуктов р-ции увеличивается в присутствии в системе свободного J. Сравнительно большое содержание CH_3J (**V**) среди продуктов облучения **II** и **I** среди продуктов облучения **IV** указывает на возможное образование соответствующих радикалов за счет избыточной энергии по схеме: $R—CH_2—$ $—CH_2\cdot \rightarrow R^{\cdot} + CH_2 = CH_2$. РР при облучении твердых йодистых алкилов зависит от строения последних. РР среди продуктов, отличных от исходных, при облучении жидких или твердых вторичных йодистых алкилов аналогично. Среди продуктов облучения твердых **II** и **IV** наблюдались значительно бо́льшие, чем в случае облучения соответствующих жидких в-в, содержания меченых **V**, дийодидов и соответствующих вторичных йодистых алкилов. Изомеризация **II** и **IV** может быть связана с промежуточным образованием HJ. РР среди продуктов облучения йодистых алкилов не зависит от первоначальной энергии атомов отдачи, а связано с р-циями активированных атомов в эпитермич. области (в основном с молекулами р-рителя) и происходит сразу после их термолизации (в основном с радикалами, образовавшимися при столкновениях с частицами отдачи). В предварительных опытах найдено, что при облучении C_3H_7Br быстрыми нейтронами УР оказалось выше, чем при облучении C_3H_7Br тепловыми нейтронами. Б. Каплан

22454. Метафосфатное стекло, содержащее йодиды. Хилсенрод, Геауф (Iodide-metaphosphate glass. Hilsenrod Arthur, Gehauf Bernard), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 914—915 (англ.)

Р-ры неорганич. йодидов в метафосфатных стеклах (МС) изменяют окраску под действием дозы ионизирующего излучения в 75 *рентген*. Для получения стекол горячие р-ры йодида в чистой HPO_3, в ледяной HPO_3, содержащей 60 вес.% $NaPO_3$, и в $(NH_4)_2HPO_4$ быстро охлаждают погружением в смесь твердой CO_2 с ацетоном. В МС растворяются только йодиды, растворимые в H_2O. Чувствительность МС к излучению возрастает с конц-ией йодида. Наилучшие результаты получены с МС, содержащими 18% йода в виде ZnJ_2. Р-ры йодидов в HPO_3 при облучении окрашиваются в коричневый цвет, а р-ры в $(NH_4)_2HPO_4$ — в ярко-зеленый. Замена J на Br сильно понижает чувствительность МС. Р-ры хлоридов не окрашиваются. Окраска достигает насыщения при дозах >600 *рентген*. На свету или в темноте окраска слегка обесцвечивается. Нагревание восстанавливает исходное прозрачное МС. Окраска приписана освобождению электронов с ионов J^- с образованием атомов J и локализации электронов с образованием центров окраски. А. Хейнман

22455. Совместная и конкурирующая адсорбция в фотографическом процессе. Джеймс, Ванселоу (Coöperative and competitive adsorption in the photographic process. James T. H., Vanselow W.), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 10, 894—898 (англ.)

Хроматографическим методом изучались адсорбция цианиновых и мероцианиновых красителей (К) на AgBr (уд. поверхность 1400 *см²/г*, pAg 6,3) и ее влияние на проявление и фиксирование. Исследовались К: 3,3′-диэтилтиа-(**I**) и окса-(**II**)-карбоцианины, 1,1′-диэтил-2,2′-цианинхлорид (**III**), 3,3′-дикарбоксиметилтиакарбоцианинбетаин (**IV**), 4-(3-этилбензтиазолилиден-2′-этилиден) (БТЭ)-3-метил-1-(*n*-сульфофенил)-5-пиразолон (**V**), 3-этил-5-(3-метилтиазолинилиден-2′-этилиден)-роданин (**IV**), 5-(3-этилбензоксазолилиден-2′-этилиден (БОЭ)-3-*n*-сульфофенилроданин, 4-(БТЭ)-3-метил-1-фенил-5-пиразолон (**VII**), 4-(БОЭ)-3-метил-1-(*n*-сульфофенил)-5-пиразолон (**VIII**) и 4-(БОЭ)-3-метил-1-фенил-5-пиразолон (**IX**). Показано, что пиразолоновые мероцианины (без SO_3H-групп) **VII** и **IX** слабо адсорбируются на AgBr и вытесняются ионами Ag^+ и Br^-, в то время как сульфированные К **V** и **VIII** вытесняются ионами Br^-, а ионы Ag^+ способствуют их адсорбции. Ионы Ag^+ способствуют также адсорбции незаряженного К **VI**. Этот К может вытесняться ионами Br^- и, наоборот, вытеснять их, как показано изменением pAg с прибавлением К. Максим. pAg соответствует монослою К на поверхности AgBr. Адсорбция К **III** на AgBr при покрытии 75% (и более) поверхности тормозит проявление экспонированной эмульсии диметил-*n*-фенилендиамином и особенно гидроксиламином (полностью подавляет при 100% покрытии поверхности). Слабее адсорбирующийся К **VI** не полностью подавляет проявление гидроксиламином. Адсорбция **I**, **III** и **VI** (также ионов Tl, Pb и N-додецилпиридиния) на ранних стадиях ускоряют проявление гидрохиноном, вследствие уменьшения отрицательного заряда поверхности AgBr. Ускоряющее действие увеличивается с прочностью адсорбции. Ион $S_2O_3^{2-}$ вытесняет отрицательно заряженные и нейтральные К **V** и **VI** и прочно удерживается поверхностью AgBr. Положительно заряженные К **I** и **II** не вытесняются водн. р-рами $Na_2S_2O_3$ **I** и **IV**. Однако вытесняются 0,001 *M* р-ром тиосульфата и 1,0 *M* р-ром пиридина в 50%-ном этаноле. А. Лопаткин

См. также: Фотохимия 21959. Радиац. химия 23266, 23267

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

22456. Основные проблемы современной теории растворов. Семенченко В. К., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 6, 1131—1149

Обзор. Библ. 39 назв. М. Шахпаронов

22457. Действие ультразвука на водные растворы ароматических углеводородов. Хенох, Лапинская Е. М., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 9, 2439—2444

Исследовано влияние ультразвука (УЗ) частотой 435 *кгц* на водн. р-ры бензола (**I**), толуола (**II**) и фенола (**III**). Под действием УЗ в р-рах **I** и **II** изменяются спектры поглощения в области 230—300 *mμ*. Кратковременное озвучивание **I** вызывает падение оптич. плотности; длительное озвучивание увеличивает поглощение в УФ-области, причем характерные для бензола максимумы поглощения исчезают. При озвучивании р-ров **II** оптич. плотность возрастает, характерные максимумы поглощения исчезают, но появляются новые полосы поглощения в области 250—251 *mμ*. При действии УЗ спектр поглощения р-ров **III** изменяется мало, наблюдается незначительное увеличение поглощения в УФ-области с сохранением максимумов поглощения, характерных для исходного фенола. Окислительные процессы, происходящие при озвучивании исследуемых р-ров, вызывают деструкцию шестичленного кольца с образованием формальдегида, наряду с этим в р-рах **I** и **II** протекают р-ции, приводящие к образованию фенолов. Б. Кудрявцев

22458. К вопросу о структуре растворов. Шахпаронов М. И., Ж. неорган. химии, 1956, 1 № 6, 1194—1201

Рассмотрены данные о флуктуационной структуре (ФС) ряда нерасслаивающихся р-ров и влияние ФС на растворимость, диэлектрич. проницаемость и ряд других свойств р-ров. Показано, что ФС представляет собой важную характеристику строения жидкостей. Систематич. исследование ФС открывает новые возможности объяснения многих особенностей кривых состав — свойство. М. Шахпаронов.

22459. Энтропии ионов в водном растворе. I. Зависимость от заряда и радиуса. Лейдлер (The entropies of ions in aqueous solution. I. Dependence on charge and radius. Laidler K. J.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 8, 1107—1113 (англ.)

Для выяснения вида зависимости энтропии ионов в р-ре от заряда и радиуса следует пользоваться абс. энтропиями ионов $\bar{S}_a^0$. Сопоставление изменений энтропии в различных ионных р-циях показывает, что, в соответствии с требованием электростатич. теории Борна, энтропия ионов является линейной функцией z^2 (z — валентность иона). Предложено эмпирич. ур-ние $\bar{S}_a^0 = {}^3/_2 \ln$ (ат. вес)$+10{,}2-11{,}6\, z^2/r$, где r—«одновалентный радиус» Паулинга; среднее отклонение эксперим. значений $\bar{S}_a^0$ от вычисленных по данному ур-нию составляет 4,8 энтр. ед. В приведенном ур-нии коэфф. при z^2/r близок к величине, получаемой из ф-лы Борна, 9,42. Неэлектростатич. сомножитель энтропии $10+{}^3/_2 \ln$ (ат. вес) обусловлен трансляционным движением иона в свободном объеме, равном 0,73 A^3. С. Дракин

22460. Интегральные теплоты разбавления водных растворов монохлоруксусной кислоты. Ланге, Мидерер (Integrale Verdünnungswärme wäßriger Lösungen von Monochloressigsäure. Lange E., Miederer W.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 1, 31—34 (нем.)

Ранее описанным методом (Lange E., Monheim J., Z. phys. Chem., 1930, **A149**, 51) в интервале конц-ций 0,065—7,34·10^{-5} M измерены при 25 и 12,5° и собраны в таблицу интегральные теплоты разбавления V_c монохлоруксусной к-ты. Опытные величины V_c сопоставлены с рассчитанными по ур-нию $V_c = \alpha V_i + (1-\alpha) W$, где α — степень диссоциации, V_i— интерионная (обусловленная электростатич. взаимодействием ионов) часть теплоты разбавления (рассчитана по теории Дебая — Гюккеля) и W-теплота диссоциации к-ты (определена из литературных данных по зависимости константы диссоциации K_a от т-ры). Найдено хорошее согласие рассчитанных и опытных величин V_c. Показано, что интегральные теплоты разбавления монохлоруксусной к-ты в первую очередь обусловлены теплотами диссоциации. Величины αV_i составляют $\sim 2\%$ от $(1-\alpha) W$. Правильность этого вывода подтверждена дополнительными опытами по измерению V_c водн. р-ров монохлоруксусной к-ты в присутствии HCl. Н. Хомутов

22461. Интегральные теплоты разбавления водных растворов $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$ и $NiSO_4$ при 25. Ланге, Мидерер (Integrale Verdünnungswärmen wäßriger Lösungen von $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$ und $NiSO_4$ bei 25°C. Lange Erich, Miederer Walter), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 1, 34—36 (нем.)

Измерены интегральные теплоты разбавления V_c водн. р-ров $K_3Fe(CN)_6$ (I) (0,1—0,01 M), $K_4Fe(CN)_6$ (II) (0,05—0,24M), $NiSO_4$ (III) (0.005—0,066M) при 25°. Опытные данные приведены в виде таблиц и графиков. При малых конц-иях c величины V_c для I, II и III выражены соответственно соотношениями: $V_c = 5830\sqrt{c}$; 13 500 $\sqrt{c}$ и 6900 $\sqrt{c}$. На основе сопоставления этих соотношений с ранее установленным выражением $V_c = 400\sqrt{c}$ для электролитов типа 1—1 авторы приходят к выводу, что величины $dV_c / d\sqrt{c}$ для I и II согласуются с предельным законом Дебая — Гюккеля, а для III опытная величина $dV_c / d\sqrt{c}$ значительно больше теоретической. Н. Хомутов

22462. Интегральные теплоты разбавления водных растворов $La(NO_3)_3$, $Ba_3[Fe(CN)_6]_2$, $Mg_2Fe(CN)_6$ и $LaFe(CN)_6$. Ланге, Мидерер (Integrale Verdünnungswärmen wäßriges Lösungen von $La(NO_3)_3$, $Ba_3[Fe(CN_6]_2$, $Mg_2Fe(CN)_6$ und $LaFe(CN)_6$. Lange E., Miederer W.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 4, 362—364 (нем.)

Ранее описанным методом (см. пред. реф.) для различных молярных конц-ий m водн. разб. р-ров при 25° определены и собраны в таблицу молярные интегральные теплоты разбавления V_c (*кал/моль*) $La(NO_3)_3$, $Ba_3[Fe(CN)_6]_2$, $Mg_2Fe(CN)_6$, $LaFe(CN)_6$. Зависимость V_c от m для больших разбавлений описывается ур-нием типа $V_c = A\sqrt{m}$. Коэфф. A для этих солей соответственно равны 6100, 45 600, 47 000, 1400. Опытная величина A для 1-й соли хорошо согласуется с теоретич. значением, вычисленным по ф-ле $A = B(\Sigma\nu_i z_i^2)^{3/2}$. Для $Ba_3[Fe(CN)_6]_2$ и для $MgFe(CN)_6$ опытное значение A больше теоретич. соответственно в 2 и 3 раза, а для $LaFe(CN)_6$ примерно в 8 раз меньше теоретического. Н. Хомутов

22463. Парциальные молальные объемы ионов в водных растворах. I. Зависимость от заряда и радиуса. Кутюр, Лейдлер (The partial molal volumes of ions in aqueous solution. I. Dependence on charge and radius. Couture A. M., Laidler K. J.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 9, 1209—1216 (англ.)

Приведены сводки парц. молальных объемов $\bar{V}$ в водн. р-ре при бесконечном разведении для электролитов и для индивидуальных ионов, при этом $\bar{V}$ иона H^+ принят равным 0. Зависимость $\bar{V}$ от заряда z и радиуса r выражается — для катионов и анионов эмпирич. ур-ниями: $\bar{V}_+ = 16 + 4{,}9\, r^3 - 20\, z_+$ и $\bar{V}_- = 4 + 4{,}9\, r^3 - 20\, z_-$. Если $\bar{V}$ иона H^+ принять равным 6 *мл*, зависимость $\bar{V}$ от z и r для катионов и анионов выражается одним ур-нием: $\bar{V}_\pm = 16 + 4{,}9\, r^3 - 26\, z_\pm$. С. Дракин

22464. Обобщение понятия о силе кислоты и кислотности. Мандель (A generalization of the concept of acid-strength and acidity. Mandel M.), Nature, 1955, **176**, № 4486, 792—793 (англ.)

Автор предлагает универсальную функцию кислотности или силы к-ты, исходя из работ Гернея (РЖХим, 1954, 30357). Ф. Маршак.

22465. Кислотно-основное равновесие в ледяной уксусной кислоте. III. Шкала кислотности. Потенциометрическое определение констант диссоциации кислот, оснований и солей. Брукенстейн, Кольтгофф (Acid — base equilibria in glacial acetic acid. III. Acidity scale. Potentiometric determination of dissociation constants of acids, bases and salts. Brukenstein S., Kolthoff I. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 2974—2979 (англ.)

Потенциометрическим методом с применением электрохим. ячеек нескольких типов определены константы автопротолиза уксусной к-ты (I) K_A, а также константы диссоциации K некоторых к-т, оснований и солей в I при 25±0,1°. Для расчетов использованы ранее най-

денные спектрофотометрич. методом величины pK для HCl и пиридина (часть II, РЖХим, 1957, 1597). Величина $pK_A = 14{,}45$. pK для к-т соответственно равны: хлорной 4,87; серной 7,24; *n*-толуолсульфокислоты 8,44; соляной 8,55; для оснований: трибензиламина 5,38; N,N-диэтиланилина 5,78; пиридина 6,10; ацетата калия 6,15; *nn'*-N,N'диметиламиноазобензола 6,32; ацетата натрия 6,68; ацетата лития 6,79; 2,5-дихлоранилина 9,48; мочевины 10,24; для солей перхлората натрия 5,48; перхлората диэтиланилина 5,78; гидрохлорида трибензиламина 6,71; гидрохлорида диэтиланилина 6,84; хлорида калия 6,88; гидрохлорида мочевины 6,96; хлорида лития 7,08; гидрохлорида додециламина 7,45. Величины pK находились из измерений э. д. с. ячеек следующих типов: A) ЭС ‖ HX, $C_6Cl_4O_2$ (нас.), $C_6Cl_4(OH)_2$ (нас.) ‖ Pt; B) ЭС ‖ *B*, $C_6Cl_4O_2$ (нас.), $C_6Cl_4(OH)_2$ (нас.) ‖ Pt; C) ЭС ‖ *B* HCl, AgCl ‖ Ag (*B* — основание). В качестве электрода сравнение (ЭС) использован каломельный электрод в лед. I. pK к-т получены из измерений э. д. с. ячейки A, для HCl дополнительно из э. д. с. ячейки C. pK оснований получены из э. д. с. ячейки B.

Н. Хомутов

22466. Определение кислотности органических гидроперекисей. Барнард, Харгрейв, Хиггинс (The determination of acid strengths of organic hydroperoxides. Barnard D., Hargrave K. R., Higgins G. M. C.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2845—2849 (англ.)

В 0,002—0,02 *M* р-рах гидроперекисей ROOH в CCl_4 выполняется закон Бера в ИК-спектре при 3 μ. Для ROOH, где R — 1-тетралил (I), циклогекс-2-енил (II), циклогексил (III), *трет*-бутил (IV), характеристич. частота свободной гидроксильной группы ν_{OH} равна соответственно 3540, 3537, 3535, 3543, *см*$^{-1}$; молярный коэфф. экстинкции $\varepsilon = 75$, 86, 87, 87 *моль*$^{-1}$ *л см*$^{-1}$. Измерены ИК-спектры р-ров органич. гидроперекисей и 0,02 *M* циклогексилметилсульфоксида (V) в CCl_4. На основании полученных результатов рассчитана константа равновесия K_1 для р-ции ассоциации гидроперекисей с **V**: $ROOH + OSR'R'' \rightleftarrows ROO{-}H...O{-}SR'R''$. Для **I**, **II**, **III** и **IV** K_1 равна соответственно 53, 22, 39 и 35 *л моль*$^{-1}$. Показано, что изменение K_1 связано с силой кислот и определенной ранее (РЖХим, 1956, 61065) константой р-ции гидроперекисей с **V**. Для **I**, **II**, **III**, **IV** соблюдается соотношение $pK_a = 19{,}2 - 3{,}89\ \lg K_1$ (1), что позволяет рассчитать величину pK_a тогда, когда непосредственное определение затруднено, напр. для ненасыщ. гидроперекисей, разрушающихся в щел. среде. Для α-кумилгидроперекиси (**VI**) в ИК-спектре имеются 2 полосы ν_{OH}, равные 3535 и 3510 *см*$^{-1}$, $c\varepsilon_{(\text{каж.})}$ 40 и 35; соотношение (1) не соблюдается. Авторы считают, что в р-рах **VI** в CCl_4 наблюдается внутримолекулярное взаимодействие между OH-группой и бензольным ядром. Аналогичное расщепление полосы OH имеет место в р-рах фенитилового спирта и 2-бензилпропан-2-ола в CCl_4.

И. Слоним

22467. Определение константы автопротолиза этанола. Мукхерджи (On the determination of the autoprotolysis constant of ethanol. Mukherjee L. M.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 1019—1020 (англ.)

Методом потенциометрич. титрования р-ров HCl в этаноле р-рами алкоголята Na в этаноле с применением ячейки Pt, H_2|HCl, C_2H_5OH, AgCl|Ag определена константа автопротолиза спектрально чистого этанола, которая равна $1{,}76 \cdot 10^{-17}$.

Н. Хомутов

22468. Определение констант диссоциации двухосновных кислот. Эрвинг, Россотти, Гаррис (The determination of dissociation constants of dibasic acids. Irving H., Rossotti H. S., Harris G.), Analyst, 1955, **80**, № 947, 83—94 (англ.)

Критически обсуждены методы определения бренстедовских констант диссоциации двуосновных к-т K_1 и K_2 в р-рах с разными значениями pH на основании спектров поглощения в видимой и УФ-областях. Для определения K_1 и K_2 авторы предлагают новый метод, основанный на применении величины оптич. плотности р-ра в точках минимума (или максимума) одинаковой общей конц-ии реагента. Показана возможность применения нового метода к системам, для которых неизвестен коэфф. экстинкции ε индивидуальных в-в или спектрофотометрич. измерения ненадежны. Рассмотрены особенности применения нового метода к нескольким типам к-т, характеризующимся различным соотношением величин K_1 и K_2, а также определенным соотношением величин ε_0, ε_1, ε_2. Индексы 0, 1, 2 относятся к частицам L^-, HL и H_2L^+. Новый метод является особенно ценным для случая $K_1 \simeq K_2$. Исследованы р-ры труднорастворимых в-в: 5-нитрозооксина (I), 8-гидроксихинозолина (II), 8-гидрокси-2,4-диметилхинозолина (III) и 5-гидроксихиноксалина (IV). Для этих соединений определены K_1, K_2 и термодинамич. константы диссоциации K_1 и K_2, $K_1 = [H^+][HL]/[H_2L^+]$, $K_2 = [H^+][L^-]/[HL]$. Величины pK_1 и pK_2 для этих к-т соответственно равны: **I** 2,56 ± 0,03; 7,59 ± 0,02; **II** 3,55 ± 0,07; 8,35 ± 0,10; **III** 3,98 ± 0,07; 9,22 ± 0,03; **IV** 0,97 ± 0,07; 8,56 ± 0,04. $pK_1 = pK_1 + \lg f$ и $pK_2 = pK_2 + \lg f$ (*f* — коэфф. активности) соответственно равны: **I** 2,40±0,03; 7,75±0,02; **II** 3,36±0,07; 8,54 ± 0,10; **III** 3,79 ± 0,06; 9,41 ± 0,03; **IV** 0,8; 8,75 ± ± 0,04. Показано, что величина константы диссоциации может быть получена из зависимостей некоторых физ. свойств системы от pH.

Н. Хомутов

22469. Спектрофотометрическое определение констант диссоциации двуосновных кислот. Робинсон, Цзян (The spectrophotometric determination of the ionization constants of a dibasic acid. Robinson R. A., Kiang A. K.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 3, 327—331 (англ.)

Описанным ранее (РЖХим, 1956, 64575, 64580) методом определены значения pK_1 и pK_2 двуосновных к-т— изомерных гидрохлоридов ванилиниламмония (I) 8,94 и 10,52, *о*-ванилиниламмония (II) 8,70 и 11,06, *изо*-ванилиниламмония (III) 8,89 и 10,54, ионизирующих по следующей схеме:

$$H^+ + HORNH_2 \xleftarrow{B} R(OH)NH_3^+ \xrightarrow{A} H^+ + {}^-ORNH_3^+ \xrightarrow{C} H^+ + {}^-ORNH_2 \xleftarrow{D}$$

причем $K_A + K_B = K_1$, $K_A K_C = K_B K_D$. Принимая K_B равной *K* для этерифицированного соединения $R'ORNH_3^+$ и используя найденные для них значения p*K* (вератриламмоний (IV) 9,30, *о*-вератриламмоний 9,41, пиперониламмоний 9,37), вычислены pK_A, pK_B, pK_C и pK_D: **I** 8,80, 9,38, 10,96 и 10,38; **II** 9,06, 9,38, 10,37 и 10,05; **III** 9,15, 9,38, 10,26 и 10,03. Величина p*K* для $C_6H_5CH_2NH_3^+$ равна 9,35 и близка к p*K* **II**—**IV**. При 25° значения p*K* *о*-, *м*- и *n*-оксибензальдегида соответственно равны 8,374, 9,016 и 7,615. Обсуждено влияние заряда группы NH_3^+ и положения заместителей на величины p*K*.

И. Рысс

22470. Спектрофотометрическое изучение электролитической диссоциации. Часть 2. Некоторые тиосульфаты в 50%-ном этаноле. Томас, Монк (Spectrophotometric studies of electrolytic dissociation. Part 2. Some thiosulphates in 50% ethanol. Thomas G. O., Monk C. B.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 5, 685—689 (англ.)

Из зависимости УФ-спектров поглощения р-ров $Na_2S_2O_3 + NaCl$, $K_2S_2O_3 + KCl$, $Na_2S_2O_3 + MgCl_2$ в 50%-

ном спирте при 25° от конц-ии компонентов определены константы диссоциации $NaS_2O_3^-$, $KS_2O_3^-$ и MgS_2O_3, соответственно равные 0,007, (4,6 ± 1,0) · 10^{-3} и (4,1 ± ± 0,3) · 10^{-4}. Часть I см. РЖХим, 1956, 54036.

И. Рысс

22471. Химические эффекты, вызываемые давлением. Часть 3. Константы ионизации при давлениях до 12000 *ат*. Хейман, Страусс (The chemical effects of pressure. Part 3. Ionization constants at pressures up to 12000 atm. Hamann S. D., Strauss W.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 12, 1684—1690 (англ.)

Электропроводность (λ) р-ров HCl, KCl, KOH, NH_4Cl и NH_4OH измерена методом, описанным ранее, при давлениях (*P*) до 12 000 *ат*, и до 3000 *ат* для р-ров HCOOH, CH_3COOH, C_2H_5COOH, ди- и триметиламина и их гидрохлоридов. Измерения λ при *P* выше 3000 *ат* проведены в платиново-тефлоновой ячейке (РЖХим, 1954, 32116). На основании полученных результатов рассчитаны константы ионизации (*K*) к-т и аммониевых оснований. Установлено, что *K* растет при повышении *P*, причем сильно при *P* выше 3000 *ат*. Изменение энергии ионизации, рассчитанное для NH_4OH из эксперим. данных по ф-ле: $\Delta\bar{G}_p{}^0 - \Delta\bar{G}_1{}^0 = -RT\ln(K_p/K_1)$, где $\Delta\bar{G}^0$ — энергия ионизации, 1 и *p* — индексы, соответствующие 1 *ат* и *P ат*, хорошо согласуется до 12 000 *ат* с расчетом, основанным на предположении, что изменение $\Delta\bar{G}^0$ связано с изменением энергии гидратации ионов. Отмечено, что $\Delta\bar{G}^0$ с ростом *P* для карбоновых к-т изменяется меньше, чем для аминов и NH_4OH, что, по мнению авторов, объясняется диффузией заряда в карбоксильном ионе. (Часть II см. РЖХим, 1957, 14770).

Б. Шахкельдян

22472. Водяной пар высокого давления. I. Электролитическая проводимость в растворах KCl-H_2O при температурах до 750°. Франк (Hochverdichtete Wasserdampf. I. Elektrolytische Leitfähigkeit in KCl-H_2O-Lösungen bis 750° C. Franck E. U.), Z. phys. Chem., 1956, 8, № 1-2, 92—106 (нем.)

В автоклаве, изготовленном из кобальтохромоникелевой стали и облицованном изнутри платиновой жестью, измерены электропроводности р-ров KCl (конц-ия $1,8 \cdot 10^{-5}$—$1,8 \cdot 10^{-4}$ молей KCl на моль H_2O) в сильно сжатом водяном паре в интервале т-р 250—750° при давл. до 2700 *атм*. Результаты представлены в виде зависимости эквивалентной электропроводности Λ от плотности ρ газообразного р-ра и т-ры *t*. При ρ = 0,2 *г/см³* Λ очень мала, при увеличении ρ Λ возрастает, достигая максим. значения ~ 1200 *см² / ом моль* при ρ = 0,5 *г / см³* и *t* = 500°; при дальнейшем росте ρ Λ медленно уменьшается. Увеличение конц-ии KCl вызывает смещение максимума Λ в сторону более высоких ρ.

С. Дракин

22473. Гидролиз хлористого железа при 25°. Гейер, Вутнер (The hydrolysis of ferrous chloride at 25°. Gayer K. H., Wootner L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 3944—3946 (англ.)

Измерены pH р-ров $FeCl_2$ при конц-ии 0,0009—0,08 *Мл*; при этом принимались меры против окисления $FeCl_2$ и попадания в р-р CO_2. В интервале конц-ии 0,02—0,08 *Мл* гидролиз описывается ур-нием $Fe^{2+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^+ + H^+$, константа равновесия *K* и изменение свободной энергии ΔF° для данной р-ции равны соответственно $1,20 \cdot 10^{-8}$ и 11 000 *кал / моль*. Для диссоциации $FeOH^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + OH^-$ $K = 8,3 \cdot 10^{-7}$ и $\Delta F^\circ = 8300$ *кал/моль*. Проведены измерения pH р-ров $FeCl_2$ (конц-ия 0,02—0,07 *Мл*) с добавкой KCl, при постоянной ионной силе, равной 0,50; в этом случае константа гидролиза составляет $6,8 \cdot 10^{-8}$.

С. Дракин

22474. Гидролиз некоторых трехзарядных катионов. Бидерман (The hydrolysis of some tripositive ions. Biedermann George), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 716—720 (англ.)

Потенциометрическим методом с применением электродов Tl (1+) / Tl (3+), амальгамы In и стеклянного для определения конц-ии ионов металлов и H^+ изучен гидролиз Tl (3+) и In (3+) в присутствии 3 *M* ClO_4^-. Гидролиз Tl (3+) протекает в 2 стадии по ур-ниям: $Tl^{3+} + H_2O \rightleftarrows TlOH^{2+} + H^+$, $pk_{a1} = 1,14$ и $TlOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows Tl(OH)_2^+ + H^+$, $pk_{a2} = 1,49$. В 0,2—1,0 *мМ* р-рах In (3+) образуются в основном ионы: $InOH^{2+}$, $pk_{a1} = 4,43$ и $In(OH)_2^+$, $pk_{a2} = 3,9$. При большей конц-ии в In (3+) вплоть до 100 *мМ* идет образование полиядерных ионов $In[(OH)_2In]_n{}^{(3+n)+}$; для 1-й стадии р-ции $pk = 5,21$, для всех последующих $pk = 4,70$. Из сравнения с литературными данными следует, что гидролиз Tl (3+) и In (3+) протекает аналогично гидролизу других катионов Bi (3+), Fe (3+) и Sc (3+); исключение составляет Al (3+), дающий в кислых р-рах $Al_6(OH)_{15}{}^{3+}$.

И. Слоним

22475. Растворимость галоидоводородов в органических соединениях, содержащих кислород. I. Растворимость хлористого водорода в спиртах, карбоновых кислотах и сложных эфирах. Джеррард, Маклен (Solubility of hydrogen halides in organic compounds containing oxygen. I. Solubility of hydrogen chloride in alcohols, carboxylic acids and esters. Gerrard W., Macklen E.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 6, 241—244 (англ.)

Определена растворимость (Р) HCl в ряде спиртов, карбоновых к-т и их эфиров при разных т-рах. Зависимость Р от абс. т-ры линейна. Р HCl в этих соединениях характеризуется главным образом электронной плотностью атома кислорода. Алкильные заместители увеличивают Р тем больше, чем длиннее цепь и чем больше она разветвлена. Замещение хлором вызывает уменьшение Р, причем в карбоновых к-тах значительно больше, чем в соответствующих спиртах. В случае замещения в радикале как к-т, так и спирта влияние на Р одинаково. При этом Р хлорзамещенных тем меньше, чем больше Р атомов хлора. Замещение водорода к-ты с образованием эфира увеличивает Р HCl. Замещение в R′ для RCOOR′ менее эффективно, чем в спиртах. Если R′ — фенильная группа, то Р значительно уменьшается.

Ю. Вырский

22476. Экспериментальное исследование концентрационной и температурной зависимостей вязкости водных растворов сильных электролитов. Сообщение II. Растворы (NaCl, Li_2SO_4, $FeCl_2$ и $CeCl_3$. Каминский (Experimentelle Untersuchungen über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. II. Mitteilung. NaCl-, Li_2SO_4-, $FeCl_2$ und $CeCl_3$-Lösungen. Kaminsky Manfred), Z. phys. Chem., 1956, 8 № 3-4, 173—191 (нем.) Исправление. Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 9, № 3—4, 276 (нем.)

Произведены прецизионные измерения относительной вязкости η_r названных выше р-ров в интервале конц-ий γ 0,001—0,5 *M* при т-рах 15—42,5°. Для р-ров Li_2SO_4, $FeCl_2$ и $CeCl_3$ определены также величины плотности, необходимые для вычисления η_r. Результаты определений η_r для каждой т-ры табулированы и представлены в виде ур-ний $\eta_r = 1 + A\sqrt{\gamma} + B\gamma$. В данной работе впервые обнаружено уменьшение коэфф. *B* при возрастании т-ры (р-ры Li_2SO_4); для других р-ров при увеличении т-ры *B* возрастает. Эксперим. значения коэфф. *A* во всех случаях близки к вычисленным на основании теории Фалькенхагена (Falkenhagen H., Physik. Z., 1931, **32**, 365, 745). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 71271.

С. Дракин

22477. Вязкость водных растворов внутрикомплексных соединений, образуемых металлами с этилендиаминтетраацетатом. Чарльз (The viscosities of aqueous solutions containing metal chelates derived from ethylenediaminetetraacetate. Charles Robert G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 3946—3950 (англ.)

Зависимость вязкости (η) разб. водн. р-ров, содержащих металлич. клешнеобразные соединения, полученные из этилендиаминтетраацетата (ЭДТА), от конц-ии выражена ур-нием Джонса-Дола (Jones G., Dole M., J. Amer. Chem. Soc., 1929, 51, 2950) $\eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{c} + Bc$, где η_0 — вязкость воды, c — молярность растворенного в-ва, A и B — константы, характеризующие растворенное в-во. График зависимости $[(\eta/\eta_0) - 1]/\sqrt{c} = f(\sqrt{c})$ во всех случаях при $c < 0{,}16$ представляет собой прямые линии, поэтому в пределах ошибок опыта $A = 0$. На основании литературных данных (РЖХим, 1954, 30357) и того, что эксперим. величины B аддитивно складываются из B содержащихся в р-ре ионов, автор рассчитал B для ионов H_2ЭДТА, НЭДТА, ЭДТА, а также для клешнеобразных ионов типа МЭДТА, где М = Cu, Ni, Co, Zn, Mo, Cd, Pb, Mg, Ca, Sr и Ba. Показано, что B(H_2ЭДТА) < B(НЭДТА) < B(ЭДТА), причем разница B у двух ионов, различающихся на 1 протон $B_H = 0{,}29$—$0{,}25$. Рассчитаны B для ряда органич. к-т и оснований и их ионов. Независимо от вида к-т и оснований $B_H = 0{,}13 \mp 0{,}02$, что примерно вдвое меньше B_H для ионов H_nЭДТА. Автор это объясняет наличием водородной связи типа O — H — N и тем, что при удалении H освобождаются 2 группы, способные взаимодействовать со средой. Величина B для ионов МЭДТА изменяется в пределах 0,82—1,17, причем для ионов, содержащих Pb, Cu, Ni, Co и Zn, она мало отличается от B(H_2ЭДТА) = 0,83, что связано с наличием клешнеобразной структуры. Полученные экспериментально значения B(МЭДТА) во всех случаях, кроме PbЭДТА хорошо согласуются с результатами, рассчитанными по эмпирич. ур-ниям: B(МЭДТА) = 1,55—0,332/r — —0,136X_M и B(МЭДТА) = 1,54—0,280/r—0,0162I_2, где r — радиус катиона металла, X_M — его электроотрицательность, I_2 — второй ионизационный потенциал. Этим подчеркивается решающая роль во влиянии на B размеров иона и полярности связи, а также подтверждается аналогия в структуре изученных МЭДТА. Несоответствие PbЭДТА указанным ур-ниям свидетельствует об отличии его структуры, что подтверждается независимо от данной работы изучением энтропии образования МЭДТА (РЖХим, 1956, 9593).

Б. Шахкельдян

22478. Вязкость и строение жидких растворов цинка, кадмия, олова, висмута и свинца в ртути. Голик А. З., Рындич Н. А.; (В'язкість і будова рідких розчинів цинку, кадмію, олова, вісмуту і свинцю в ртуті. Голик О. З., Риндич Н. А.), Укр. фіз. ж., 1956, I, № 2, 170—182 (укр.; рез. русс.)

Изучены вязкость (η) и плотность (d) двойных жидких р-ров цинка (I), кадмия (II), олова (III), висмута (IV) и свинца (V) в ртути (VI). Р-ры I и II в VI, компоненты которых обладают сходным молекулярным строением, относятся к числу молекулярно смешивающихся р-ров. Кривые температурной зависимости η указанных р-ров лежат между кривыми компонентов и тем выше, чем больше конц-ия I или II, т. е. чем больше крит. т-ра р-ра. Для ряда р-ров I и II в III кривые температурной зависимости η совпали во всем изученном интервале т-р. Получены также р-ры с одинаковой d. Однако η этих р-ров различна так же, как и различна d изовязкостных р-ров. Энергия активации вязкого течения (E_η) является линейной функцией конц-ии. Другие закономерности наблюдаются в р-рах III, IV и V в VI, так как их компоненты обладают различным молекулярным строением. Так, на изотермах η р-ров V в VI наблюдается четкий минимум, который при повышении т-ры смещается в область меньших конц-ий V. Кривая концентрационной зависимости E_η в данном случае имеет четкий максимум. Установлена связь структуры молекулярного поля с η, сжимаемостью и крит. параметрами в-ва.

В. Соломко

22479. Диффузия серы в расплавленном шлаке $CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$. Сайто, Каваи (Diffusion of sulfur in molten $CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$ slag. Saitô, Tunezô, Kawai Yasuji), Sci. Repts Res. Insts Tôhoku Univ., 1953, A5, № 5, 460—468 (англ.)

С целью изучения кинетики десульфуризации железа шлаками измерена скорость диффузии радиоактивной серы S^{35} в расплавленном шлаке $CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (I). Порошок FeS, полученный из меченого $BaSO_4$, смешивался с порошком I и плавился вместе с ним, после чего радиоактивный сплав наслаивался на такой же нерадиоактивный сплав, содержащийся в графитовом тигле. Далее система разогревалась в атмосфере N_2 до плавления (ВЧ-методом), и после охлаждения колонка исследуемого образца последовательно разрезалась на тонкие слои, в каждом из которых определялась радиоактивность. Переменными параметрами были т-ра и время выдерживания шлака в расплавленном состоянии. Коэфф. диффузии D серы в основном шлаке равен при 1445° $0{,}90 \cdot 10^{-6}$, при 1515° $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ и при 1580° $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*, что соответствует $D = 1{,}4 \cdot \exp(-49\,000/RT)$. В кислом шлаке при 1440° $D = 0{,}8 \cdot 10^{-6}$; при более высоких т-рах D не удалось измерить из-за выделения газа при р-ции $SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$. D серы в шлаке значительно меньше, чем в железе (где $D \approx 10^{-3}$ *см²/сек*). По мнению авторов, скорость десульфуризации (в технологич. процессах) определяется в основном диффузией серы в расплавленном шлаке. Поэтому желательно создавать возможно большую поверхность раздела между расплавленным железом и шлаком, чтобы обеспечить удовлетворительную десульфуризацию.

С. Френкель

См. также: Растворимость 22108, 22296, 22297, 22333, 22335, 22336, 22341, 22344. Структура и св-ва р-ров 21967, 21968, 21976, 21980, 21982, 21996, 22001, 22020, 22028, 22030, 22343, 22354, 22480, 22482, 22483, 22486. Твердые р-ры 22298, 22314—22316

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

22480. Электропроводность растворов хлорной кислоты. Семченко Д. П., Аппенин И. И., Ушакова К. Л., Науч. тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1956, 34(48), 47—50

При т-рах 0, 25 и 50° измерены уд. электропроводности $\varkappa$ водн. р-ров $HClO_4$ в широком интервале конц-ий. Зависимость $\varkappa$ и температурного коэфф. от конц-ии $HClO_4$ выражается кривой с максимумом, наблюдаемым в р-ре 36% $HClO_4$($HClO_4 \cdot 10H_2O$).

Н. Х.

22481. Электропроводность жидкой и твердой двуокиси азота. Брэдли (The electrical conductivity of liquid and solid nitrogen dioxide. Bradley R. S.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 9, 1255—1259 (англ.)

Измерена уд. электропроводность $\varkappa$ жидкой NO_2 (I) при т-рах от 21 до —25° и твердой NO_2 (II) при т-рах от — 30 до —11°. Опытные данные выражаются ур-нием: $\lg \varkappa_I = (-1267/T) - 8{,}260$, где T — абс. т-ра.

При повышении T $\varkappa_{II}$ уменьшается. При —20° $\varkappa_{II}$ примерно в 1000 раз больше, чем $\varkappa_I$ переохлажденной I. Исходя из диссоциации $N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$, а также принимая, что подвижности обоих ионов одинаковы и правило Вальдена сохраняется при переходе от одного р-рителя к другому, из данных по подвижности NO_3^- в метиловом спирте (Barak, Hartley, Z. phys. Chem., 1933, **165**, 273) найдено $\lg K' = (-1720/T) - 17{,}53$, где $K' = [NO^+][NO_3^-]$, откуда вычислена энтропия диссоциации (—80,1 энтр. ед.). А. Городецкая

22482. **Электропроводность концентрированных водных растворов хлоридов натрия и калия при 25°. Чеймберс, Стокс, Стокс** (Conductances of concentrated aqueous sodium and potassium chloride solutions at 25°. Chambers J. F., Stokes Jean M., Stokes R. H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 985—986 (англ.)

Проведены прецизионные измерения электропроводности р-ров NaCl и KCl (конц-ии от 0,1 н. до насыщ. р-ров) при 25°. Результаты независимых рядов определений находятся в хорошем согласии друг с другом. Приведена таблица эквивалентных электропроводностей. Л. Кришталик

22483. **Изучение электропроводности водных растворов силиката натрия. I. Укихаси** (Study on the electric conductivity of sodium silicate aqueous solution. I. Ukihashi Hiroshi), Bull. Chem Soc. Japan, 1956, **29**, № 4, 537—541 (англ.)

Измерена уд. электропроводность $\varkappa$ р-ров силиката натрия с молярным соотношением (m) $SiO_2 : Na_2O$ = = 1,00; 1, 52; 2,15; 3,02; 3,95 при конц-иях C от 0,001 н. до таких C, при которых подвижность р-ра очень мала (из-за высокой вязкости). Для всех изученных р-ров зависимость $\varkappa$ от вес. % Na_2O выражается кривыми с максимумом, причем при уменьшении m $\varkappa$ сильнее меняется с C. На кривых ($\varkappa$, m), снятых при C = const, наблюдается резкий подъем при $m < 2$, обусловленный усилением гидролиза и повышением конц-ии иона OH^-. Плавный ход кривых зависимости (Λ, $\sqrt{C}$) указывает на отсутствие мицеллообразования. Найденные путем экстраполяции значения Λ_0 равны 165; 120; 103; 98 и 96 *ом*$^{-1}$ *см*^{2} соответственно при m 1,00; 1,52; 2,15; 3,02 и 3,95. Теоретич. значения Λ, вычисленные по ур-нию Фалькенгагена для $m = 3{,}95$, наиболее близки к опытным значениям, если принять, что средний диаметр ионов a = 7A. После поправки на относительную вязкость р-ра эти значения совпадают до $C = 0{,}8$ н. А. Городецкая

22484. **Электропроводность смесей анилин-нитробензол. Селлерс, Салзбак, Тиссен** (Conductivity of aniline-nitrobenzene mixtures. Sellers I., Sulzbach T., Thiessen G.), Trans. Illinois State Acad. Sci., 1956, **48**, 218—221 (англ.)

Определена уд. электропроводность смесей анилин-нитробензол переменного состава при 31,7 ± 0,3°. Показано, что при содержании в смеси 0,67 мол. % анилина $\varkappa$ проходит через максимум, причем в максимуме значение $\varkappa$ ($32{,}8 \cdot 10^{-8}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$) в 6—11 раз больше, чем $\varkappa$ чистых нитробензола и анилина. Эффект объяснен тем, что молекула нитробензола присоединяет по одному протону от двух молекул анилина. А. Оше

22485. **Изучение электропроводности некоторых одно-одновалентных электролитов в N,N-диметилацетамиде при 25°. Лестер, Говер, Серс** (A study of the conductances of some ini-univalent electrolytes in N,N-dimethylacetamide at 25°. Lester George R., Gover Thomas A., Sears Paul G.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 8, 1076—1079 (англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1955, 48560; 1956, 9446, 22081) определена Λ р-ров ($1 \cdot 10^{-4}$—$50 \cdot 10^{-4}$ н.) следующих электролитов в N, N-диметилацетамиде (I) при 25°: NaSCN, KSCN, $NaNO_3$, KNO_3, NaBr, KBr, $NaClO_4$ $KClO_4$, NaJ, KJ, NaPi, KPi, $(C_2H_5)_4NBr$, $(C_2H_5)_4NJ$, $(н\text{-}C_3H_7)_4NBr$, $(н\text{-}C_3H_7)_4NJ$, $(н\text{-}C_4H_9)_4NJ$, $NaSO_3C_6H_5$, $C_6H_5(CH_3)_3 \cdot NJ$, $C_6H_5(CH_3)_3 \cdot NSO_3 \cdot C_6H_5$ (Pi — пикрат-ион). Для всех р-ров Λ меняется линейно в зависимости от $\sqrt{c}$ для значений c до 0,001 н. Рассчитанные по ур-нию Онзагера коэфф. наклона кривых (Λ, $\sqrt{c}$) сопоставлены с экспериментальными. Для 13 солей эксперим. и теоретич. коэфф. наклона совпали в пределах 10%. Для остальных 7 солей расхождения лежат в пределах 19—96%. Значения Λ_0 найдены при помощи ур-ния Шидловского. В противоположность водн. р-рам Λ_0 Na-солей выше, чем K-солей. Показано, что в I оправдывается закон Кольрауша независимого движения ионов. Рассчитаны предельные ионные электропроводности Λ_0^+ на основе допущения, что для иона $(C_4H_9)_4N^+$ произведение Λ_0^+ на вязкость составляет 0,203 *ом*$^{-1}$*см*^{2}. По величине Λ_0^+ в I катионы располагаются в ряд: $(C_2H_5)_4N^+ > (CH_3)_3C_6H_5N^+ > (C_3H_7)_4N^+ > Na^+ > K^+ > (C_4H_9)_4N^+$. Положение ионов Na^+ и K^+ свидетельствует об их сольватации в I. Б. Марков

22486. **Электропроводность и вязкость растворов хлористого алюминия в нитрометане. Галинкер В. С.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 6, 1564—1568

Измерены уд. электропроводность $\varkappa$, вязкость η и уд. вес р-ров $AlCl_3$ в нитрометане при конц-иях c $AlCl_3$ от 5 до 45% при 20, 30 и 40°. Хотя в отдельности компоненты р-ра почти не проводят ток, получающиеся р-ры токопроводящи: $\varkappa$ достигает при c=23% максим. величины ($\sim 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$). Прохождение кривой ($\varkappa$, c) через максимум связано с резким возрастанием η при $c > 23\%$, поскольку произведение $\varkappa\eta$ плавно возрастает с увеличением c. Температурные коэфф. $\varkappa$ до точки максимума отрицательны, а после максимума — положительны. Вычисленная молекулярная электропроводность (при расчете на $AlCl_3$) возрастает с разведением, как для типичных р-ров электролитов. Б. Марков

22487. **Числа переноса ионов железа в его расплавленных силикатах. Есин О. А., Кирьянов А. К.**, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1956, № 8, 20—27

Измерялись числа переноса (ЧП) ионов Fe в расплавах системы $FeO—SiO_2$ с помощью радиоактивного изотопа Fe^{59}. Обычный шлак расплавлялся при 1300—1400° в Fe-тигле, а меченый — в кварцевой пробирке или алундовом тигле, вставленных в Fe-тигель. Пропускался ток 2—4 *а* в течение 7—10 мин. Скорость диффузии определялась контрольными опытами. ЧП ионов Fe падает от 0,9 до 0,2 с ростом конц-ии FeO от 62 до 84%. Это объясняется возрастающим участием анионов кислорода в переносе электричества и усилением доли электронной проводимости. В дополнение к предыдущей работе (РЖХим, 1956, 54046) показано, что для шлака, содержащего 38% CaO, 42% SiO_2 и 20% Al_2O_3, ЧП Ca близки к 1. Это является эксперим. подтверждением катионного характера проводимости кислых шлаков и малой подвижности сложных кремне- и алюмо-кислородных анионов. Б. Лепинских

22488. **О причинах перемещения металлов в ряду напряжений в растворителях с малой диэлектрической постоянной. Горенбейн Е. Я.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 8, 2107—2114

Рассмотрены существующие представления о причинах перемещения металлов в ряду напряжений. Указано на связь явлений ассоциации электролита с ростом его конц-ии, уменьшения исправленной на вязкость молярной электропроводности с разбавлением и перемещением металлов в ряду напряжений. Дано толкование причин перемещения металлов в ряду напряжений. В. Лосев

22489. Стандартные электродные потенциалы и теплоты гидратации ионов. Осида, Хоригути (標準單極電位とイオンの水和熱. 押田勇雄, 堀口大井), 小林理學研究所報告, Кобаяси ригаку кэнкюсё хококу, Bull. Kobayasi Inst. Phys. Res., 1955, 5, № 2, 61—83 (япон.; рез. англ.)

Из термохим. данных (теплоты образования, теплоемкости и энтропии) рассчитаны стандартные электродные потенциалы (СЭП) металлов и галогенов, а также теплоты гидратации (ТГ) этих ионов. Рассчитанные СЭП хорошо согласуются с величинами, полученными из электрохим. измерений. При расчете ТГ ионов из суммарных ТГ соответствующих электролитов сделано допущение, что ТГ ионов водорода равна 260 *ккал/г-ион*. Рассчитанные авторами ТГ ионов хорошо согласуются с некоторыми литературными данными. Однако анализ зависимости полученных таким путем ТГ ионов от их радиусов и валентностей указывает на их неправильность. Применение для ТГ ионов водорода величины 275 *ккал/г-ион* (эта величина почти совпадает с величиной Бернала и Фаулера) приводит к правильному изменению ТГ ионов с изменением их радиусов и валентностей. Этот факт авторы объясняют существованием эффекта насыщения электрич. поляризации в окрестностях ионов ввиду наличия очень сильных электрич. полей. При расчете учтены различия в гидратации катионов и анионов, обусловленные асимметричным распределением электрич. заряда в молекулах воды. Н. Хомутов

22490. Стандартный потенциал титана. Сато, Ямамэ (The standard potential of titanium. Saton Shun-ichi, Yamane Kōshin), J. Scient. Res. Inst., 1956, 50, № 1415—1420, 43—50 (англ.)

Измерялся потенциал E Ti в отсутствие поляризации в 0,0215 M $Ti_2(SO_4)_3$ в атмосфере Ar при 19°. Перед измерениями образцы полировались, а некоторые дополнительно обрабатывались разбавленной HF. Из постоянного значения E, которое достигалось через некоторое время, рассчитан стандартный электродный потенциал E_0 для системы $Ti^{3+} \to Ti$. Полученное значение $E^0 = 0{,}355$ *в* (н. в. э.) превышает значение $E^0 = 0{,}168$ *в*, экспериментально найденное ранее (Botts E. D. Krouskopf F. C., J. Phys. Chem., 1927, 31, 1404), однако значительно меньше теоретически рассчитанного авторами из термодинамич. данных (1,30 *в*) и из данных Латимера для E^0 систем $Ti^{3+} \to Ti^{2+}$ и $Ti^{2+} \to Ti$ (1,21 *в*). Теоретически рассчитано также значение $E^0 = 0{,}99$ *в* (н. в. э.) для системы $Ti^{4+} \to Ti$: Отличие эксперим. E^0 от теоретического авторы относят за счет необратимой природы Ti-электрода. Обсуждаются вопросы о положении Ti в ряду напряжений, а также о зависимости E^0 от порядкового номера элемента. Г. Флорианович

22491. Стандартный потенциал титанового электрода. Сато, Ямамэ (チタンの標準電極電位. 佐藤俊一, 山根耕進), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts. Scient. Res. Inst., 1956, 32, № 1-2, 8—12 (япон.)

См. пред. реф.

22492. Потенциометрическое исследование энергетически различных мест на поверхности металлов. Миличка, Миадокова (Potenciometrický výskum energeticky odlišných miest na povrchu kovov. Milička L., Miadoková M.), Chem. zvesti, 1956, 10, № 5, 257—261 (словац.; рез. русс. нем.)

Измерены потенциалы (φ) на грани, ребре и острие пластинок из Al, Zn, Fe, Cu, Ag, Au и Pt в дважды дистилл. воде. В случае Zn, Al, Fe, Cu и Ag при переходе от грани к острию φ становится более отрицательным, а в случае Au и Pt — более положительным. Разность потенциалов (Δφ) между гранью и острием составляет 8—75 *мв*. При переходе от чистой воды к 10^{-5} н. KCl Δφ возрастает, а при увеличении конц-ии KCl быстро уменьшается. В 0,01 н. р-рах сильных электролитов Δφ неизмеримо мала. С. Жданов

22493. Электродвижущая сила элементов Pb | $PbCl_2$ | | Cl_2 и Pb | $PbCl_2$—NaCl 50 мол.% | Cl_2 в расплавленном состоянии. Суский Л., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 8, 1855—1859

С целью выяснения возможности применения полуэлемента Pb | $PbCl_2$—NaCl (50 мол%) в качестве электрода сравнения при электрохим. измерениях в расплавленных солях измерены э.д.с. двух цепей в интервале 500—750°. Хим. цепи создавались в результате предварительного электролиза в сосуде, электродные пространства которого были разделены диафрагмой из пористого стекла или корунда. В противоположность литературным данным для цепи Pb | $PbCl_2$ | Cl_2 наблюдалась ярковыраженная зависимость температурного коэфф. э. д. с. для обеих изученных цепей от т-ры, что, по мнению автора, обязано полному исключению деполяризации благодаря применению диафрагмы. На основании сопоставления свободной энергии образования $PbCl_2$ в индивидуальной соли и в смешанном расплаве (вычисленной по данным э.д.с.) сделан вывод, что растворение $PbCl_2$ в расплаве $PbCl_2$-NaCl сопровождается бо́льшим изменением свободной энергии, чем при образовании идеального р-ра. Б. Марков

22494. Метод измерения поверхностного потенциала и его применение. Фалько (Un metodo per la misura dei petenziali elettrici superficiali e sue applicazioni. Falco Franco), Ricerca scient., 1956, 26, № 7, 2111—2117 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Описывается метод измерения потенциала на границе воздух — металл и воздух — р-р, основанный на измерении вольта-эффекта, усиленного с помощью электронного вольтметра. Измерены разности потенциалов Δφ на границе воздуха с Al, Fe, Zn, Pb, Cu и на границе воздуха с водн. р-рами пиридина, этилового спирта, диоксана и лимонной к-ты различной конц-ии. На границе воздух — металл значения Δφ являются наибольшими в случае Al, наименьшими в случае Cu (соответственно ≈ 0,26 и 0,04 *в*). Приведены кривые зависимости Δφ от конц-ии растворенных органич. в-в. Н. Поляновская

22495. О необратимых электрохимических явлениях в пленке. I. Кобатакэ (皮膜の不可逆的電氣化學現象に就いて. I. 小富陽之助), 分析化學, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 84, 35—49 (япон.)

Электрокинетические явления и мембранный потенциал рассматриваются на основе применения термодинамики необратимых процессов. С. Жданов

22496. Диафрагмы из ионообменных материалов и их применение. Деспич (Membrane od menjača jona i njihova phimena. Despic Aleksandar), Hemiska industrija, 1955, 10, № 8, 1117—1119 (сербохорв.)

Дается общая характеристика диафрагм из ионообменных в-в и указаны возможности их применения при проведении различных электрохим. и других процессов. Описаны свойства ионообменных смол, используемых с этой целью. В. Сахаров

22497. Электроосаждение некоторых переходных металлов и их сплавов из водных растворов. Холт (The electrodeposition of some of the transition metals and their alloys from aqueous solution. Holt M. L.), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1954, 1, № 3, 22—26 (англ.)

Обзор. Обсуждаются причины невозможности осаждения ряда металлов из водн. р-ров и механизм осаждения их сплавов. Библ. 17 назв. З. Соловьева

22498. Сочетание концентрационной, химической и фазовой поляризаций. Горбачев С. В., Юрке-

вич Ю. Н., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 8, 1880—1882

В развитие опубликованных ранее работ (Горбачев С. В., Ж. физ. химии, 1950, **24**, 888; 1952, **26**, 1303) предложено ур-ние, которое, по мнению авторов, пригодно для описания кинетики электрокристаллизации металлов в условиях сочетания концентрационной, хим. и фазовой поляризаций. Н. Хомутов

22499. **Поляризация при электрокристаллизации никеля из растворов $NiCl_2$ в водно-спиртовых смесях. Горбачев С. В., Юркевич Ю. Н.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 4, 922—927

Ранее описанным методом (РЖХим, 1955, 7221) в интервале т-р 20—90° изучалась кинетика катодных процессов на Ni-электроде в гликолевых, водно-гликолевых, водно-глицериновых и водно-глюкозных р-рах 0,1 *Мл* $NiCl_2$ и 0,1 *Мл* KCl. На основе анализа поляризационных кривых (ПК) (I, ΔE) отмечаются некоторые особенности исследованных катодных процессов: наличие предельных токов в гликолевых р-рах $NiCl_2$, аналогия кинетики выделения водорода в водн. и водно-гликолевых р-рах, содержащих KCl, сложный характер зависимости потенциала поляризации ΔE от содержания гликоля или глицерина в спирто-водн. р-рах $NiCl_2$; для водно-глицериновых р-ров при всех т-рах ΔE сначала растет с возрастанием содержания глицерина, достигает максимума при содержании глицерина 25%, затем уменьшается и после достижения минимума снова растет. Авторы приходят к заключению, что величина и характер поляризации при электрокристаллизации Ni из водно-спиртовых смесей сильно зависят от состава смеси. Н. Хомутов

22500. **Поляризация и рост кристаллов при электроосаждении меди. Срока, Фишер** (Polarisation und Kristallwachstum bei der Elektrokristallisation von Kupfer. Sroka R., Fischer H.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 2, 109—118 (нем.)

Изучена зависимость между катодной поляризацией и формой кристаллов при электроосаждении Cu из р-ра 1 н. $CuSO_4$ + 1 н. H_2SO_4 на Cu-катоде с определенной ориентацией кристаллов. Структура осадков Cu исследовалась микроскопич. методом. Cu-катоды, имеющие куб. текстуру (на 90%), травились в 50%-ном р-ре HNO_3 и электролитически полировались в H_3PO_4 (d = 1,25) при напряжении 1,9 *в*. Поляризация исследовалась в интервале плотностей тока i от 5 до 25 *ма/см²* при перемешивании р-ра в атмосфере очищ. N_2. Показано, что при осаждении Cu кривые (φ, lg$i$) в определенном интервале i имеют линейную форму, причем между наклоном этих кривых, который характеризуется коэфф. α, и формой осаждения Cu существует тесная связь. На куб. Cu при низких i (до 5 *ма/см²*) Cu осаждается в виде хорошо выраженных октаэдрич. пирамид, причем α близко к 1, а при больших i (7—12 *ма/см²*) в виде кубиков, причем α = = 0,125. Значение α меняется скачкообразно соответственно изменению формы осаждения Cu. В случае мелкокристаллич. подслоя, осажденного на Cu-катод с куб. ориентацией, поляризационная кривая в области i 3—12 *ма/см²* (перенапряжение 40—120 *мв*) не имеет перегибов, α = 0,25, и Cu осаждается в виде мелкокристаллич. осадка. По мнению авторов, линейный характер кривых (φ, lg$i$) свидетельствует о том, что в широком интервале i скорость катодного процесса определяется стадией разряда ионов Cu^{2+}. Высказывается мнение, что различие значений α для поверхности пирамид и кубиков не согласуется с представлением о преимущественном разряде ионов Cu^{2+} на боковых ступеньках слоев роста кристаллов; на боковых поверхностях слоев роста вследствие высокой истинной i имеется слой адсорбированных атомов, которые должны были бы подавлять влияние лежащей под ними формы поверхности. Отмечается, что наблюдаемое различие в поляризации, характеризуемое величиной α, свидетельствует о преимущественном разряде ионов Cu^{2+} на верхних гранях слоев, откуда атомы металла диффундируют к местам роста. З. Соловьева

22501. **Электролитическое соосаждение германия из водных ванн. Суббараман, Гупта** (Electrolytic co-deposition of germanium from aqueous baths. Subbaraman P. R., Gupta J.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, № 6, B306—B311 (англ.)

Изучено электроосаждение Ge из водн. цианистых (ЦР), щавелевокислых (ЩР), виннокислых (ВР), лимоннокислых (ЛР) и пирофосфорнокислых р-ров (ПФР) совместно с Sn, Cu, Ag, Ni и Co. Показано, что Ge соосаждается с Cu из ЦР и ПФР, а также из нейтр. и щел. ВР и в области pH ~ 4 образует сплав Cu_3Ge. Сплав Ag-Ge осаждается из ЦР и содержит ≤ 12% Ge. Из простых ЩР, ЛР и ВР Ni и Ge не осаждаются; из аммиачных ЦР образуются блестящие и сцепляющиеся осадки, причем в области р-ров, содержащих 30—50% Ge, осадки содержат такой же процент Ge. Наивысшее содержание Ge в осадке составляет ~ 60% при содержании Ge в р-ре 80—90%. Низкие плотности тока и высокие т-ры улучшают физ. свойства сплавов без изменения состава осадков. Из щел. ПФР (pH 8—10), содержащих 30% Ge, получается сплав с содержанием Ge 26%. Co ведет себя аналогично Ni. Осадки Co—Ge получаются блестящие и сцепляющиеся, но сплавы с содержанием Ge > 50% не получаются, даже при соотношении Ge : Co в электролите, равном 9. Природа комплексообразователя мало влияет на состав сплава при соответствующем значении pH. Ge с Sn из ЩР соосаждается очень мало. Соосаждение Ge с Cu, Ag, Ni и Co объясняется образованием твердых р-ров или интерметаллич. соединений. Невозможность получения сплавов с Ge, содержащих > 50—60% Ge, авторы связывают с понижением перенапряжения H_2 на богатых Ge-сплавах. Способность Ge соосаждаться с Cu, Ni и Co используется для выделения Ge из угольной зоны и дымовой пыли. Показано, что Ge количественно осаждается из аммиачных ЩР, содержащих в 1,5 раза больше Ni по весу, или из смешанных ЦР и ЩР с 4-кратным избытком Cu. З. Соловьева

22502. **Электролитический метод измерения толщины металлических осадков. Сильвестрони, Сартори** (Misura elettrolitica dello spessore di depositi metallici. Silvestroni Paolo, Sartori Guido), Ricerca scient., 1956, **26**, № 7, 2170—2172 (англ.)

Метод заключается в измерении кол-ва электричества, необходимого для снятия (путем анодного растворения) осажденного металла. Основное затруднение состоит в правильном определении момента окончания растворения осажденного металла — иначе возможно растворение и основного металла, служащего основой для покрытия. Авторами разработан спец. прибор на электронных лампах, выключающий ток в тот момент, когда закончено растворение металлич. осадка. Действие этого прибора основано на том, что в этот момент резко изменяется потенциал металлич. образца, работающего в качестве анода, и при этом размыкается цепь электролиза. Прибор может быть использован независимо от взаимного расположения металла осадка и металла основы в ряду напряжений. Проверка работы прибора на примере осадка Ni на Al показала, что между кол-вом прошедшего электричества (или длительностью анодного растворения) и толщиной осадка существует прямая пропорциональность. В. Михайлов

22503. **О процессе дисмутации ионов цинка. Имаи, Сунахара** (On the dismutation process of zinc ion. Imai Hideo, Sunahara Hiroshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 4, 544—546 (англ.)

На катодной ветви осциллографич. полярограммы, снятой при высокой скорости изменения наложенного потенциала (50 *в/сек*, 20 пер/сек), в р-рах, содержащих ионы Zn^{2+} и добавки J^- или Br^-, имеются 2 максимума тока, тогда как на анодной ветви имеется лишь 1 максимум. При увеличении конц-ии ионов J^- или Br^- высота 2-го (более отрицательного) максимума (R_2) уменьшается, а высота 1-го максимума (R_1), расположенного симметрично анодному максимуму, возрастает. Высота анодного максимума (R_a) также увеличивается с ростом конц-ий J^- и Br^-, причем в интервале конц-ий KJ 0,45—3,6 *M* и KBr 0,59—4 *M* (путем добавления KNO_3 поддерживалась постоянная ионная сила, равная 4 *M*) наблюдается соотношение $R_a = R_1 + (1/2)R_2$. При конц-иях KJ > 2 *M* второй катодный максимум исчезает. По мнению авторов, этот максимум отвечает необратимому процессу, скорость которого лимитируется стадией диспропорционирования ионов Zn^+: $2Zn^{2+} + 2e \rightarrow 2Zn^+ \rightarrow Zn^{2+} + Zn$. См. также РЖХим, 1956, 32110. В. Лосев

22504. Влияние некоторых элементорганических соединений на скорость растворения углеродистой стали в неорганических кислотах. Балезин С. А., Игнатьева М. А., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 4, 771—773

Весовым методом изучалось влияние на скорость растворения (СР) стали-20 в H_2SO_4 (1—10 н.) и HCl (1—5 н.) при 20° бромистых тетрафенилэлементов (ТФЭ) ($(C_6H_5)_4PBr$; $(C_6H_5)_4AsBr$; $(C_6H_5)_4SbBr$), фосфорсодержащих органич. соединений ($(C_6H_5)_4PCl$; $(C_6H_5)_4PJ$; $(C_6H_5)_3CH_3PJ$), треххлористых дифенилэлементов ($(C_6H_5)_2AsCl_3$; $(C_6H_5)_2SbCl_3$) и трифенилэлементов ($(C_6H_5)_3N$; $(C_6H_5)_3As$; $(C_6H_5)_3Sb$; $(C_6H_5)_3P$; $(C_6H_5)_3Bi$). Исследованные в-ва в конц-ии $5 \cdot 10^{-4}$ *M* резко тормозят растворение стали, при дальнейшем увеличении конц-ии их действие возрастает незначительно. Наибольший ингибиторный эффект дают бромистые и йодистые ТФЭ (в особенности $(C_6H_5)_4PJ$). С помощью поляризационных кривых показано, что эти ТФЭ влияют на анодный и катодный процессы. В присутствии галоидных ТФЭ СР стали в H_2SO_4 уменьшается с ростом ее конц-ии до 6 н. и не меняется при более высоких конц-иях, тогда как СР в HCl увеличивается с конц-ией к-ты. Методом меченых атомов на поверхности образцов, травленных в к-те, содержащей $(C_6H_5)_4PJ$, обнаружен J, причем в случае H_2SO_4 его оказалось в 5—6 раз больше, чем в случае HCl. Кол-во J увеличивалось при увеличении конц-ии H_2SO_4 и не менялось при увеличении конц-ии HCl. А. Оше

22505. Характер *d*-полосы металлов и скорость и механизм реакции электролитического выделения водорода. Конуэй, Бокрис (The d-band character of metals and the rate and mechanism of the electrolytic hydrogen evolution reaction. Conway B. E., Bockris J. O'M.), Nature, 1956, **178**, № 4531, 488—489 (англ.)

При помощи ур-ния Паулинга $D_{MH} = (1/2)(D_{MM} + D_{HH}) + 23{,}06\,(X_M - X_H)^2$, где D_{MM} и D_{HH} — теплоты диссоциации металла и водорода, X_M и X_H — электроотрицательности металла и водорода, рассчитаны величины D_{MH} (теплоты диссоциации гидридов некоторых металлов) с учетом ($D_{MH'}$) и без учета D_{MH}'') последнего члена в этом ур-нии. Величины D_{MM} и X_M рассчитывались при помощи соотношений $D_{MM} = 23{,}06 \cdot 0{,}6\ \varphi/0{,}52\ n$ и $X_M = 0{,}355\ \varphi$, устанавливающих их связь с работами выхода электрона φ. Величина слагаемого $23{,}06\ (X_M - X_H)^2$ для разных металлов составляет от 0 до 20% от величины D_{MH}. Величины D_{MH}' и D_{MH}'', а также опытные величины теплот адсорбции водорода на металлах ΔH (адс) представлены графически в виде зависимостей от φ. С возрастанием φ величины $-D_{MH}'$ и ΔH (адс) уменьшаются, а величины $-D_{MH}''$ возрастают. Разница величин $-\Delta H$ (адс)$-D_{MH}'$ составляет 10—15 *ккал*, не зависит от φ и близка к величине потенциала изображения. Анализ зависимости $\lg I_0$ от ΔH (адс) (I_0 — плотность тока обмена) привел авторов к заключению, что для большой группы металлов, у которых $\lg I_0$ линейно возрастает с увеличением φ (Cu, Ag, Au, Mo, W, Fe, Ni, Cd, Ga, Al, Rh, Pd), скорость определяющей стадии процесса электролитич. выделения водорода является стадия $H_3O^+ + MH + e \rightarrow H_2 + H_2O + M$, для Pt — стадия десорбции путем рекомбинации адсорбированных водородных атомов, а для Hg, Pb и Tl — разряд протонов. Различия в значениях величин ΔH и величин I_0 для различных металлов, по мнению авторов, являются следствием различий в характере *d*-полосы у разных металлов. Н. Хомутов

22506. Действие атомарного водорода на поляризованные электроды в растворах электролитов. Левина С. Д., Калиш Т. В., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 5, 971—974; J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 4, 317—320 (франц.)

Изучалось действие атомарного водорода (АВ), вводимого дополнительно на поверхность электрода, на потенциал (φ) Ni в 1 н. NaOH при катодной поляризации ($i_k \geqslant 10^{-4}$ *а/см²*) и Hg в 0,2 н. HCl при $i_k = 1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-6}$ *а/см²* при 0°. АВ генерировался тлеющим разрядом между Al-электродами в газовой смеси состава: 0,5—0,7 *мм* рт. ст. H_2 + 6—7 *мм* рт. ст. Ne. Содержащая АВ газовая смесь продавливалась через р-р в виде пузыря, прижимаемого к поверхности электрода; при этом АВ проникал через пленку электролита к поверхности металла. Показано, что посадка дополнительных кол-в АВ на поверхность Ni приводит к сдвигу его φ в отрицательную сторону, максимально на 70 *мв* отрицательнее обратимого водородного электрода (в отсутствие внешней поляризации). Эффект уменьшается с увеличением i_k и при $i_k = 1 \cdot 10^{-6}$ *а/см²* исчезает. В случае Hg посадка дополнительных кол-в АВ приводит к сдвигу φ в положительную сторону примерно на 35 *мв*. Сдвиг φ в отрицательную сторону объяснен удалением адсорбированного АВ с поверхности Ni путем р-ции H (адс.) + $OH^- \rightarrow H_2O + e$. Сдвиг φ в положительную сторону объяснен удалением адсорбированного АВ с поверхности Hg по механизму электрохим. десорбции H (адс.) + $H^+ + e \rightarrow H_2$. А. Оше

22507. О перенапряжении водорода на вольфраме. Трчунян А. А., Антропов Л. И., Изв. АН АрмССР. Физ.-матем., естеств. и техн. н., 1956, 9, № 4, 19—24 (рез. арм.)

При т-рах 25, 40 и 70° в р-рах H_2SO_4 (pH 0,10; 1,60 и 3,60) изучалась кинетика электролитич. выделения водорода на W-катоде, поверхность которого освобождалась от окислов прокаливанием в атмосфере H₂ перед электролизом. Для всех исследованных т-р и pH зависимость перенапряжения η от $\lg I$ описывается ур-нием Тафеля. Константа *b* ур-ния Тафеля практически не зависит от pH и составляет 0,100—0,105, 0,102—0,107 и 0,120—0,123 *в* соответственно при 25, 40 и 70°; константа *a* для W-катода, освобожденного от окислов, на 0,15 *в* меньше величины *a* для окисленного W-катода. При определенной т-ре *a* практически не зависит от pH. Зависимости [$\lg I$, $(1/T)$] при постоянном η линейны; энергия активации процесса разряда ионов водорода на W равна 16 300 *кал* при η = ... Авторы приходят к заключению, что для W-катода скорость определяющей стадией этого процесса является рекомбинация водородных атомов. Н. Хомутов

22508. Механизм реакции выделения водорода на палладии. II. Диффузия электролитического водорода через палладий. III. Перенапряжение водорода на поляризационной и диффузионной сторонах катода-диафрагмы. Хор, Шулдинер (Mechanisms of hydrogen producing reactions on palladium. II. Diffusion of electrolytic hydrogen through palladium. III. Hydrogen overvoltage on the polarization and diffusion sides of a cathode-diaphragm. Hoare James P., Schuldiner Sigmund), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 3, 178—181; № 4, 237—241 (англ.)

II. В продолжение работы авторов (предыдущее сообщение РЖХим, 1957, 18718) исследовалась зависимость скорости диффузии водорода через β-Pd-катод-диафрагму от плотности поляризующего тока (i) и толщины δ диафрагмы (0,0025; 0,0051 и 0,0102 *см*) в 2 н. H_2SO_4 про 37° в ячейке из тефлона. Предполагалось, что образующийся при прохождении тока i H частично диффундирует через Pd и частично рекомбинирует в H_2 в поляризационной части ячейки. Скорость диффузии H через Pd определялась аналитически по изменению конц-ии р-ра $Ce(SO_4)_2$ в диффузионной части ячейки и пересчитывалась на плотность диффузионного тока (i_d). При малых i опытные данные выражаются ур-нием $i_d = k \cdot i^{0,53}$, при высоких i i_d достигает максимума ($i_d^{макс}$) и затем несколько уменьшается. $i_d^{макс}$ соответствует такому значению i, при котором на поверхности поляризационной стороны достигается насыщение водородом и перенапряжение водорода на поляризационной стороне диафрагмы (η_p) практически не зависит от i. Дальнейшее уменьшение i_d с ростом i авторы связывают с увеличением скорости рекомбинации H и уменьшением в связи с этим конц-ии H у поверхности Pd. Показано, что $i_d^{макс}$ обратно пропорционально $\delta^{1/2}$. Предполагается, что $i_d^{макс}$ определяется скоростью диффузии водорода через Pd, причем коэфф. диффузии для исследуемой системы не имеет постоянного значения.

III. Исследовалась природа перенапряжения водорода на диффузионной стороне диафрагмы (η_d). Измерялись кривые (η_d, $\lg i$) и (η_p, $\lg i$) в 2 н. H_2SO_4 и в 0,5 н. H_2SO_4 + 0,5 н. Na_2SO_4 при 37°. Найдено, что кривые (η_d, $\lg i$) прямолинейны и имеют коэфф. наклона по ур-нию Тафеля 0,021—0,024 *в*, не зависящий от состава р-ра, степени холодной обработки Pd и от δ. Кривые (η_p, $\lg i$) состоят из двух прямолинейных участков, причем при i, соответствующей точке перегиба, разность $\eta_p - \eta_d$ при достаточно больших δ сильно зависит от δ. При отравлении поляризационной стороны соединениями As η_d при малых i возрастает, а при больших i практически не изменяется. Для отожженных и прокатанных образцов η_d практически одинаковы. Разобраны рекомбинационный и диффузионный механизм как стадии, контролирующие р-цию выделения водорода. Показано, что полученные результаты удовлетворительно объясняются, если предположить, что η_d контролируются диффузией. Г. Флорианович

22509. Электрохимическое исследование свойств поверхностных соединений кислорода на серебре. Поспелова И. Н., Раков А. А., Пшежецкий С. Я., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 7, 1433—1437

Методом снятия кривых заряжения (КЗ) в 0,1 н. KOH исследовались кислородные соединения Ag, образующиеся 1) при воздействии на Ag газообразного O_2 при 250° и 2) в процессе окисления этилена на Ag, которое используется в качестве катализатора. Катодные КЗ для электрохимически окисленного Ag в первом приближении линейны, что указывает на энергетич. неоднородность образующихся в этих условиях окислов Ag. Дополнительное окисление электрохимически окисленного Ag способами 1 и 2 приводит к образованию значительного кол-ва окисла одного определенного состава: КЗ на таком Ag имеет большой горизонтальный участок, соответствующий восстановлению окисла при ~+1,1 *в* (по обратимому водородному электроду). Ag с достаточно однородной поверхностью после дополнительного окисления способами 1 и 2 характеризуется такими же КЗ, как и Ag, первоначально покрытое неоднородными окислами. После электрохим. восстановления окислов Ag его поверхность становится неоднородной независимо от свойств поверхности до окисления. При расчете на окисел Ag_2O КЗ приводят к выводу о покрытии поверхности 27 монослоями кислорода, т. е. о существовании объемного окисла Ag. Указывается на различие некоторых свойств окислов, полученных способом 1 и при глубоком электрохим. окислении (термич. стойкость, растворимость в воде). Образование окислов на Ag, как правило, изменяет его каталитич. активность в отношении р-ций окисления. Г. Флорианович

22510. О влиянии природы катиона электролита на анодный процесс при электролизе растворов хлоридов без диафрагмы. Сообщение I. Ильин К. Г. Сообщение 2. Ильин К. Г., Скрипченко В. И., Науч. тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1956, **34(48)**, 33—37; 39—45

I. Рассмотрено влияние некоторых факторов на анодные процессы, в частности на выход перхлората при электролизе водн. р-ров хлоридов щел. и щел.-зем. металлов в электролитич. ячейках без диафрагмы. Влияние природы катиона металла, входящего в состав исходной соли, на выход перхлората, по мнению авторов, обусловлено различиями в степени полноты р-ций взаимодействия продуктов электролиза: хлора и гидроокиси. Эти различия в свою очередь являются следствием разной растворимости гидроокисей разных металлов.

II. Изучался электролиз нейтр. водн. р-ров хлоридов (1,0 и 3,6 н.) Li, K, Na, Mg, Ca, Sr, Ba при 25° с применением электродов из Pt-жести, электролитич. ячейки без диафрагмы при плотности тока 0,5 *а/см²*. В р-ры хлоридов (за исключением $BaCl_2$) вводился также $K_2Cr_2O_7$. На основе анализа продуктов электролиза получены данные, характеризующие распределение кол-ва электричества на образование гипохлорита, хлората, перхлората, кислорода, хлора и на катодное восстановление продуктов электролиза, а также данные, характеризующие течение анодных процессов во времени. Результаты анодных процессов для LiCl, NaCl, $SrCl_2$ и для KCl в начальный период электролиза существенно не различаются, в то время как для других хлоридов в результатах анодных процессов обнаруживаются индивидуальные особенности, которые авторы связывают с различной растворимостью продуктов электролиза, главным образом гидроокисей соответствующих металлов. Н. Хомутов

22511. Влияние степени окисленности платинового анода на кинетику электрохимического выделения кислорода в растворах серной кислоты. Ефимов Е. А., Изгарышев Н. А., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 7, 1606—1614

Методом поляризационных кривых изучалась кинетика электролитич. выделения кислорода из р-ров H_2SO_4 при 25° в интервале I $2,57 \cdot 10^{-6}$—$3,19 \cdot 10^{-2}$ *а/см²* на полированном Pt-аноде, подвергавшемся во многих случаях предварительной анодной поляризации (АП). Опытные данные приведены в виде зависимости анодного потенциала φ от $\lg I$. Величины

константы b ур-ния Тафеля для р-ров 1,00; 8,88; 17,36; 24,61; 30,69; 35,87 н. H_2SO_4 в отсутствие АП равны соответственно 0,156; 0,170; 0,188; 0,209; 0,222; 0,175 и после предварительной АП (15 мин.) при I $2{,}13 \cdot 10^{-3}$ *а/см²* равны соответственно 0,108; 0,124; 0,145; 0,167; 0,182; 0,142. Найдено, что предварительная 1-минутная АП при I $2{,}13 \cdot 10^{-3}$ *а/см²* для всех исследованных конц-ий H_2SO_4 приводит к снижению константы b примерно на 0,04 *в* по сравнению с ее значением на электроде, не подвергавшемся предварительной АП. Более продолжительная АП (до 15 мин.) приводит к небольшому дополнительному снижению *в*, а дальнейшая АП свыше 15 мин. (вплоть до 7 час.) не вызывает дополнительного изменения b, но увеличивает константу a ур-ния Тафеля. Авторы предполагают, что процесс электролитич. выделения кислорода на Pt содержит стадии образования и распада окислов Pt. Н. Хомутов

22512. Исследование зависимости кинетики выделения кислорода на гладком платиновом аноде от концентрации серной кислоты. Изгарышев Н. А., Ефимов Е. А., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 8, 1807—1815 (рез. англ.)

Описанным ранее методом (см. пред. реф.) изучалась кинетика электролитич. выделения кислорода из 53 р-ров H_2SO_4 различных конц-ий (0,001—35,87 н.) на гладком Pt-аноде при 25° с применением 30-минутной предварительной анодной поляризации при I $2{,}13 \cdot 10^{-3}$ *а/см²*. Зависимости φ от $\lg I$ (φ — анодный потенциал) линейны почти во всем исследованном интервале I ($2{,}57 \cdot 10^{-6}$—$3{,}19 \cdot 10^{-2}$ *а/см²*). В областях конц-ий H_2SO_4 0,001—0,74 н. и 18,47—30,35 н. зависимости φ от $\lg I$ имеют 2 линейных участка с разными наклонами. Для всех исследованных конц-ий H_2SO_4 вычислены и приведены в таблицах величины констант b ур-ния Тафеля. Кривая, выражающая зависимость b от конц-ии H_2SO_4, имеет точки излома, примерно отвечающие составам «особых точек» Д. И. Менделеева $H_2SO_4 \cdot 150H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot H_2O$, и проходит через максимум при конц-ии H_2SO_4 30,69 н. ($H_2SO_4 \cdot H_2O$) (РЖХим, 1953, 2875, 4405). На основе полученных опытных данных развивается представление о механизме электролитич. выделения кислорода из сернокислотных р-ров, в основе которого лежат предположения о решающем влиянии на этот процесс стадии дегидратации анионов, а также стадии образования и распада окисных соединений Pt на поверхности анода. Н. Хомутов

22513. Катодное восстановление 3,4,5,6-тетрахлор-N-(2-диметиламиноэтил)-фталимида. Аллен, Окампо (Cathodic reduction of 3,4,5,6-tetrachloro-N-(2-dimethylaminoethyl)-phthalamide. Allen M. J., Ocampo J.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 8, 452—455 (англ.)

Изучалось электровосстановление (Э) 3,4,5,6-тетрахлор-N-(2-диметиламиноэтил)-фталимида (**I**) на Cd-, Pb- и Hg-катодах. В катодное пространство электролизера с диафрагмой вводился р-р, содержащий 6,5 *г* **I**, 30 *мл* лед. CH_3COOH, 9 *мл* конц. H_2SO_4 и 36 *мл* H_2O. Опыты проводились с перемешиванием католита при 50—55°. Исследовано влияние плотности тока D_k на Pb- и Cd-катодах в интервале 2,4—19,5 *а/дм²* и на Hg-катоде в интервале 5—30 *а/дм²* при постоянном во всех опытах кол-ве пропущенного электричества, равном 16 *фарадей/моль* **I**. Основным продуктом Э в этих условиях был 4,5,6,7-тетрахлор-2-(2-диметиламиноэтил)-изоиндолин (**II**), наряду с которым образовывалось некоторое кол-во 4,5,6,7-тетрахлор-2-(2-диметиламиноэтил)-фталимидина (**III**). В предварительных опытах, где пропускалось только 7,2 *фарадей/моль* **I**, основным продуктом Э был **III**. Выход **II** по в-ву (η) повышался, когда D_k возрастала до такой величины, при которой начиналось выделение водорода. В опытах с Pb-катодом η (макс.) = 91,1% ($D_k = 4{,}93$ *а/дм²*); с Hg-катодом, соответственно, 79,7% при $D_k = 20{,}05$ *а/дм²*. Дальнейшее повышение D_k приводило к снижению η. В случае Cd-катода η (макс.) = 52,2% при $D_k = 14{,}61$ *а/дм²*, хотя уже при $D_k = 4{,}87$ *а/дм²* наблюдалось выделение водорода. Этот факт авторы связывают с каталитич. влиянием материала катода на восстановительную активность адсорбированного атомарного водорода, полагая, что для Cd-катода она выше, чем для Pb- и Hg-катодов. Методом электролиза при постоянном потенциале катода (E_k) изучено с Pb-катодом влияние E_k на природу и выход продуктов Э. После пропускания 8,7 *фарадей/моль* **I** при $E_k = -1{,}1$ в (насыщ. к. э.) получен **II** с η 84,3%. При $E_k = -0{,}68$ *в* (начальная $D_k = 1{,}89$ *а/дм²*, к концу, через 70 мин., 1,07 *а/дм²*) из католита выделен 4,5,6,7-тетрахлор-2-(2-диметиламиноэтил)-3-оксифталимидин (**IV**) с η 66%. Авторы предлагают следующую схему Э **I**: $\mathbf{I} \xrightarrow{2e} \mathbf{II} \xrightarrow{2e} \mathbf{III} \xrightarrow{4e} \mathbf{IV}$. С. Кругликов

22514. Электровосстановление дифосфопиридиннуклеотида на некоторых твердых металлических электродах. Ки (Electrolytic reduction of diphosphopyridine nucleotide at some solid metal electrodes. Ke Bacon), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3649—3651 (англ.)

Исследовано электровосстановление (Э) дифосфопиридиннуклеотида (**I**) на Pd-, Pt-, Ni-, Ag- и Pb-катодах (К). В катодное пространство электролизера с диафрагмой вводился р-р $1{,}23 \cdot 10^{-3}$ *M* **I** + 0,2 *M* $(CH_2OH)_3CNH_2$ (pH 7,5). Скорость Э определялась по изменению конц-ии продукта Э **I** при постоянном потенциале К в пробах католита, отбиравшихся через каждые 10 мин. Кривые зависимости скорости Э от потенциала К (в интервале от —0,7 до —1,2 *в* по насыщ. к. э.) для Pt, Pd и Pb почти совпадают, а для Ag и Ni — смещены в отрицательном направлении соответственно на ~25 и 50 *мв*. Независимость потенциала восстановления от природы металла указывает, по мнению автора, на электронный механизм р-ции Э ($R + e = R^-$; $R^- + H_3O^+$ (или H_2O) $= RH + H_2O$ (или OH^-)). Путем энзиматич. окисления ацетальдегидом в присутствии алкогольдегидрогеназы установлено, что продукт Э **I** на Pd-, Ni- и Ag-К не является коэнзимно-активным. В случае К из Pt и Pb была обнаружена частичная активность (37 и 56% соответственно). Высказывается предположение о влиянии ориентации молекул **I** на поверхности К в процессе Э на природу продуктов Э. С. Кругликов

22515. Применение нового метода электролиза. Удупа, Дей, (A new technique in electrolytic practice. Udupa H. V. K., Dey B. B.), Bull. India Sec. Electrochem. Soc., 1956, **5**, № 3, 58—61 (англ.)

При электросинтезе *n*-аминофенола (**I**), салицилового альдегида (**II**) и глюконата кальция (**III**) применены вращающиеся электроды. Восстановление (В) нитробензола в **I** проводилось в описанных ранее условиях (Wilson C. L., Udupa H. V. K., J. Electrochem. Soc., 1952, **99**, 289—294) на Cu-катодах. Использование вращающихся дисковых катодов позволило повысить рабочую плотность тока (D_k) в 3—4 раза и получить выход продукта (η) 70%. Эффективное перемешивание электролита вблизи катода создает благоприятные условия для диффузии фенилгидроксиламина с поверхности катода в объем р-ра, где происходит его перегруппировка в **I**. Электролитич. В салициловой к-ты

изучалось со стационарными и вращающимися дисковыми катодами из амальгамированных Cu и латуни. Для связывания II в р-р добавлялся бисульфит. При использовании стационарных катодов $\eta = 10\%$, в случае вращающихся катодов $\eta = 50-55\%$. Это различие авторы объясняют подщелачиванием прикатодного слоя в опытах с неподвижным катодом, вследствие чего снижается η **II.** Электроокисление глюкозы в 2%-ном р-ре NaBr проводилось без диафрагмы с графитовыми электродами. Анодом служил стержень, вращавшийся со скоростью 3000 об/мин. Был получен почти колич. η **III** при $D_k = 20-28$ *а/дм* и т-ре 35°. Потери брома $\leqslant$ 3—5%. Р-ция между бромом и глюкозой, локализованная в случае неподвижного анода вблизи его поверхности, в условиях опытов авторов протекала во всем объеме электролита. Углекислый газ, выделяющийся в результате нейтр-ции глюконовой к-ты карбонатом, в этих условиях уже не содержал заметных кол-в брома, поэтому новый метод, помимо возможности 10-кратного увеличения D_k ведет к значительному сокращению расхода брома. С. Кругликов

22516. Анодное поведение свинца в растворах галогенидов. Бригс, Уинн-Джонс (The anodic behaviour of lead in halide solutions. Briggs G. W. D., Wynne Jones W. F. K.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2966—2971 (англ.)

Изучалось анодное поведение Pb в р-рах 0,2 и 0,5 н. KBr, 0,02 и 0,5 н. KJ, 0,5 н. KF, 0,5 н. KCl и 0,5 KCl + 1% декстрина. Каждый р-р предварительно насыщался соответствующим галогенидом Pb. Свежая электродная поверхность получалась путем поперечного среза литого Pb-стержня под электролитом, остальная часть стержня покрывалась изолирующим материалом. Получены кривые зависимости перенапряжения (η) от кол-ва пропущенного электричества (Q) при постоянных плотностях тока (i) 0,1—10 *ма/см²*. В 0,02 н. KJ и 0,5 н. KF кривые (η, Q) имеют плавный ход без резкого подъема. В других р-рах через определенное время происходит пассивация электродов, сопровождающаяся резким увеличением η на 2—3 *в*. Зависимость между временем пассивации (t) и i, как и в случае Pb в H_2SO_4, выражается ур-нием $i^n t = \text{const}$ (n — константа). При одинаковой i в KJ t меньше, чем в KBr. Микроскопич. исследование показало, что ход кривых (η, Q) связан со структурой анодных слоев галогенидов Pb. В 0,02 н. KJ и 0,5 н. KF образуются рыхлые слои. В 0,2 н. и 0,5 н. KBr и в 0,5 н. KJ образуются плотные мелкозернистые слои. Скачок η происходит в момент полного закрытия поверхности электрода слоем соли. При добавлении декстрина к р-ру KCl зерна пассивирующего слоя укрупняются и t увеличивается. И. Киселева

22517. Окисно-никелевый электрод. Часть 2. Джонс, Уинн-Джонс. Часть 3. Бригс, Уинн-Джонс (The nickel oxide-electrode. Part. 2. Jones Elizabeth, Wynne-Jones W. F. K., Part. 3. Briggs G. W. D., Wynne-Jones W. F. K.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 9, 1260—1272; 1272—1281 (англ.)

2. Изучено электрохим. поведение окисно-никелевых электродов, изготовленных методом, описанным ранее (часть 1, РЖХим, 1956, 42838). Получены кривые зависимости потенциала φ от времени t, от содержания активного кислорода (АК) в электроде и от состава электролита. Для определения АК использован йодометрич. метод; определялось также содержание Ni в тонких слоях окислов, полученных электроосаждением и в толстых слоях, полученных действием р-ра NaClO на Ni. Кривые зависимости φ от отношения (АК/Ni) имеют два участка; при более высоком содержании АК наклон кривой крутой (окислительно-восстановительные процессы протекают в одной фазе); при снижении содержания АК кривая проходит более полого (в р-цию вступает вторая фаза). В конц. р-рах KOH (> 2 н.) часть слоя окисла, присутствовавшая вначале, растворяется во время саморазряда. В 5 н. KOH эта потеря достигает 30—40%; добавка $Ni(OH)_2$ к электролиту снижает потерю до 20—30%. Кривая (φ, t) при разомкнутой цепи вначале проходит круто, а при $\varphi = \sim 0{,}45$ *в* (по отношению к φ водородного электрода) переходит в более пологий участок, снижаясь до 0. Тонкие слои окисла саморазряжаются быстрее, чем толстые. Плотность тока влияет на изменение лишь в течение первых 2—3 мин. после отключения тока. Материал основы электрода на φ не влияет. С ростом конц-ии KOH саморазряд заметно увеличивается, что указывает на непосредственное участие электролита в р-ции саморазряда. Исследовано изменение содержания АК в полностью заряженных и полностью разряженных электродах в зависимости от плотности тока (0,15—100 *ма/см²*), толщины слоя окисла ($0{,}2 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-4} *г-атом* Ni/*см²*), конц-ии KOH (0,1; 1 и 5 н.) и материала основы электрода (Pt, Ni). Предполагается, что электроокисление $Ni(OH)_2$ связано с удалением протонов из решетки, а, следовательно, происходит на границе электрод/электролит, а не в глубине р-ра. Поляризация электродов, а также различие в ходе разрядных и зарядных кривых в основном обусловлена концентрационной поляризацией в твердой фазе, зависящей от скорости миграции протонов.

3. Проведен рентгеновский анализ порошкообразных осадков, взятых из окисно-никелевых электродов трех типов: а) свежеизготовленных по методу, описанному ранее (РЖХим, 1956, 42838), б) этих же электродов, заряженных в р-ре KOH и восстановленных на катоде до светло-зеленого цвета токами разной плотности (0,2 и 2 *ма/см²*) так называемых «старых» электродов, и в) осадков NiO на Ni. Установлено, что электродная р-ция протекает в две ступени. На первой ступени в порошке обнаружены $Ni(OH)_2$ и NiOOH, на второй — только NiOOH. Данных, подтверждающих наличие соединения $Ni_3O_2(OH)_4$, не получено. Свежеизготовленная $Ni(OH)_2$ легко окисляется на аноде сперва до β-NiOOH, затем до высших окислов переменного состава, которые, в свою очередь, могут быть легко восстановлены до $Ni(OH)_2$. Уменьшение электрохим. емкости «старых» электродов вызвано неполным окислением; лишь после повторной анодной и катодной обработки $Ni(OH)_2$ может перейти в высшие окислы, причем степень кристаллизации при этом снижается. В спектрах «старых» электродов присутствуют обычно линии $Ni(OH)_2$ и β-NiOOH. В порошках группы в), кроме NiO, не найдено других линий, указывающих на наличие высших окислов. NiO подвергается, повидимому, лишь поверхностной р-ции и участия в работе аккумулятора не принимает. В. Левинсон

22518. Некоторые факторы, влияющие на точность измерений полярографических потенциалов полуволн. Тейлор, Смит (Some factors affecting the precision of polarographic half-wave potential measurements. Taylor John K., Smith Stanley W.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 56, № 3, 143—148 (англ.)

Исследовалось влияние характеристики нуль-гальванометра (НГ), точности измерения сопротивления ячейки (для внесения поправки на омич. падение напряжения), конц-ии деполяризатора и характеристики капилляра на точность измерения $E_{1/2}$ прецизионным потенциометром. Показано: 1) при демпфировании НГ, близком к критическому, и периоде НГ, равном или превышающем период капания (τ), характер НГ

не оказывает влияния на точность измерения $E_{1/2}$. Если период НГ меньше τ или сопротивление демпфирования очень велико, то $E_{1/2}$ завышены (максим. ошибка порядка 0,5 iR); 2) при измерении R при неполяризованном электроде доступна достаточная точность; 3) $E_{1/2}$ практически не зависит от конц-ии деполяризатора; 4) $E_{1/2}$ заметно зависит от характеристики капилляра при восстановлении ионов металла, растворимого в Hg, до металлич. состояния. При соблюдении известных эксперим. условий возможно измерение $E_{1/2}$ с точностью $\pm 0,2$ *мв*. С. Жданов

22519. **Решение задач, связанных с полярографическими кинетическими точками, ограниченными бимолекулярными химическими реакциями, с помощью приближенного метода. Гануш** (Řešení polarografických kinetických proudů bimolekulárních chemických reakcí pomocí přibližné metody. Hanuš Vladimír), Chem. zvesti, 1954, 8, № 10, 702—713 (чеш.; рез. русс., нем.)

Изложены основы приближенного метода (Брдички и Визнера) решения задач при кинетич. ограничениях тока в полярографии, в котором принимается, что а) хим. р-ция протекает в тонком приэлектродном слое определенной величины; б) конц-ии в-в, участвующих в процессе, имеют некоторые средние значения, не изменяющиеся в течение жизни капли; в) градиент конц-ии электроактивной формы у поверхности электрода равен разности конц-ий на поверхности и границе реакционного слоя, деленной на толщину реакц. слоя; г) конц-ия неактивных форм у поверхности электрода равна разности между гипотетич. диффузионным током, который имел бы место при бесконечно высокой скорости хим. стадии, и наблюдаемым кинетич. током, деленной на константу ур-ния Ильковича для данной формы. Приведено 6 примеров вывода ур-ний для кинетич. токов при протекании на электроде р-ций 2-го порядка. Указано, что приближенный метод позволяет легко решать задачи, неразрешимые или трудно разрешимые точным способом, однако полученные при этом значения констант скорости могут в 2—3 раза отличаться от истинных. С. Майрановский

22520. **Теоретический анализ полярографических волн. II. Восстановление комплексных металлических ионов. Мацуда, Аябе** (Theoretical analysis of polarographic waves. II. Reduction of complex metal ions. Matsuda Hiroaki, Ayabe Yuzo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 1, 134—140 (англ.)

При предположении, что процессы диссоциации и ассоциации комплексных ионов металлов, предшествующие собственно электрохим. процессу восстановления, протекают достаточно быстро, дано решение диффузионной задачи с учетом роста Hg-капли в виде ур-ний для мгновенного и среднего токов и ур-ния поляризационной кривой (i, E) (с той же точностью, которую имеет ур-ние Ильковича) как для обратимых, так и для необратимых процессов. Теория хорошо согласуется с эксперим. данными (РЖХим, 1956, 28770) по восстановлению аммиачного комплексного иона Ni^{2+}. Показано, что разряжаются ионы $Ni(NH_3)_2^{2+}$; константа скорости разряда $k = 10^{-16,8}$ *см/сек* и коэфф. теории замедленного разряда $\alpha = 0,71$. Для гидратированного иона Ni^{2+} $k = 10^{-3,7}$ *см/сек* и $\alpha = 0,4$. Следовательно, при комплексообразовании Ni^{2+} с NH_3 k уменьшается, а α увеличивается. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 25280. С. Жданов

22521. **Полярографическое поведение металлических комплексов с пирофосфатом. Часть I. Железо. Субрахманиа** (Polarographic behaviour of metallic complexes with pyrophosphate. Part I. Iron. Subrahmanya R. S.), J. Indian Inst. Sci., 1956, **(A—B)38**, № 2, A87—A95 (англ.)

Исследовалось полярографич. восстановление Fe^{3+} в присутствии $Na_4P_2O_7$ (**I**). Определялось влияние pH, конц-ии Fe^{3+} и **I**, а также добавок Na_2CO_3 (**II**), KNO_3 (**III**) и смеси NH_4OH (**IV**) + NH_4Cl (**V**) на $E_{1/2}$ и i_d восстановления Fe^{3+}. При pH 10,40—3,95 на полярограмме восстановления 1,182 *мМ* Fe^{3+} + 0,138 *М* **I** наблюдаются две волны, причем с уменьшением pH сумма высот обеих волн (H) остается постоянной; высота 1-й волны сначала увеличивается, затем сохраняется постоянной и снова увеличивается; высота 2-й волны сначала уменьшается, затем не изменяется и снова падает; $E_{1/2}$ 1-й волны ($E_{1/2}'$) для pH > 5,4 имеет примерно постоянное значение (—0,35 *в* по насыщ. к. э.); $E_{1/2}$ 2-й волны ($E_{1/2}''$) сдвигается в положительную сторону от —0,838 до —0,705 *в*. Судя по коэфф. наклона кривых [E, $\lg (i_d - i)/i$] 1-я волна является обратимой, вторая — необратимой. Добавки **III** подавляют 1-ю волну. Уменьшение конц-ии **I** при постоянной ионной силе р-ра сдвигает $E_{1/2}''$ в положительную сторону. Добавка **II** к р-ру Fe^{3+} с **I** вызывает появление коллоидных окислов Fe и приводит к уменьшению H. Смесь 1 *М* **IV** + 1 *М* **V** вызывает сильный сдвиг $E_{1/2}$ Fe^{3+} в присутствии **I** в положительную сторону, что свидетельствует об образовании нового аммиачно-пирофосфатного комплекса. Полярографич. определение Fe^{3+} в присутствии **I** целесообразно проводить на фоне 1 *М* **III** в присутствии 0,005% желатины. Влияние исследованных факторов на полярографич. восстановление Fe^{3+} в присутствии **I** автор объясняет их влиянием на равновесие между комплексными соединениями Fe^{3+} с анионами $H_2P_2O_7^{2-}$, $HP_2O_7^{3-}$ и $P_2O_7^{4-}$. Г. Флорианович

22522. **Полярографическое восстановление внутрикомплексных соединений меди с 1,3-дикетонами. II. Холцкло, Карлсон, Колман** (Polarographic reduction of copper chelates of 1,3-diketones. II. Holtzclaw Henry F., Jr, Carlson Alan H., Collman James P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1838—1840 (англ.)

В продолжение работы, опубликованной ранее (сообщение I Holtzclaw H. F., Jr и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3776), изучалось полярографич. восстановление некоторых внутрикомплексных соединений меди с 1,3-дикетонами в водно-диоксановом, водно-2-метоксиэтаноловом и водно-этаноловом р-рах (содержание H_2O во всех р-рах 25%). В водно-диоксановом р-ре $E_{1/2}$ становится более отрицательным в ряду внутрикомплексных соединений Cu (2+) с гексафторацетилацетоном (**I**) (+0,04 *в* по насыщ. к. э.), 2-фуроилтрифторацетоном (**II**) (—0,146 *в*), 2-теноил-трифторацетоном (**III**) (—0,155 *в*), трифторацетилацетоном (**IV**) (—0,173 *в*), 1,3-дифенил-1,3-пропандиолом (**V**) (—0,376 *в*), 1-фенил-1,3 бутандиолом (**VI**) (—0,384 *в*), 2,4-пентандиолом (**VII**) (—0,487 *в*), 3-фенил-2,4-пентандиолом (**VIII**) (—0,497 *в*), 3-бензил-2,4-пентандиолом (**IX**) (—0,555 *в*), 3-*н*-пропил-2,4-пентандиолом (**X**) (—0,557 *в*), 3-метил-2,4-пентандиолом (**XI**) (—0,559 *в*) и 3-этил-2,4-пентандиолом (**XII**) (—0,564 *в*). $E_{1/2}$ волны $Cu(NO_3)_2$ равен +0,059 *в*. Для двух других р-рителей $E_{1/2}$ в ряду **I** — **XII** изменяется примерно также. $E_{1/2}$ становятся более отрицательными при переходе от водно-этанолового к водно-2-метоксиэтаноловому и к водно-диоксановому р-рителю. Волны **I** — **XII** необратимы. Более отрицательные $E_{1/2}$ указывают на большую устойчивость комплекса или на более ковалентный характер связи Cu—O в нем. Рассматривается влияние различных заместителей в

2,4-пентандиоле, принятом за стандарт для сравнения, на устойчивость комплекса. Приведены величины констант диффузионного тока, которые не находятся в простой зависимости от строения внутрикомплексного соединения. С. Жданов

22523. Возникновение и электрохимическое влияние аци-нитрогрупп в производных *симм*-тринитробензола. **Перрет, Холлек** (Die Bildung und elektrochemische Auswirkung von Acinitrogruppen in Derivaten des s-Trinitrobenzols. Perret Georg, Holleck Ludwig), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 5, 463—469 (нем.)

С целью установления влияния заместителей в *симм*-тринитробензоле (I) на электрохим. поведение производных I изучены полярография и ИК-, видимый и УФ-спектры тринитротолуола (II), пикрилхлорида (III), пикрилйодида (IV), тринитробензойной к-ты (V), пикриновой к-ты (VI), тринитрорезорцина (VII) и тринитрофлороглюцина (VIII) при разных pH. Полярографич. поведение II—V в значительной степени аналогично поведению I (РЖХим, 1956, 71318). При pH < 9,7 идет восстановление (В) II в тригидроксиламинотолуол. При pH 2,1—4,1 эта р-ция протекает в одну ступень. Вторая волна, четкая при pH 2,1, постепенно исчезает при более высоких pH. $E_{1/2}$ 1-й волны равен 0 *в* (насыщ. к. э.) при pH 0, причем $(dE_{1/2}/d\text{pH}) = -42$ *мв*. При pH 4,1 первая волна расчленяется на три, соответствующие В отдельных нитрогрупп. При pH 11,1 третья волна начинает снижаться. Волны III—V снижаются при повышении pH не так сильно, как волны II. Волна V при pH 8,5 становится более растянутой, а при pH 9,7 — вновь более крутой. Предельный ток определяется скоростью рекомбинации молекул V из ионов и имеет кинетич. характер. При pH 6,9 полярограмма VI содержит 2 волны (соотношение высот 2 : 1). Первая волна соответствует В 2 нитрогрупп, находящихся в орто-положении, а вторая — В нитрогруппы, находящейся в пара-положении, в аминогруппы. Вторая волна с ростом pH смещается к более отрицательным *E*. Первая волна при pH ~9,7 расчленяется на 2, которые также сдвигаются к более отрицательным *E*. Снижение волны VI начинается только при pH 13,2. На полярограммах VII и VIII при pH 7 появляются 2 кинетич. волны, высоты которых определяются скоростью рекомбинации ионов. Изменение поведения II—VIII объясняется облегчением или затруднением образования хиноидной структуры с образованием аци-нитрогруппы. Различие в поведении II—V связано с более или менее сильным изменением распределения зарядов в молекуле и с пространственными затруднениями, возникающими вследствие вывода нитрогруппы или заместителя, стоящего в орто-положении, из плоскости бензольного кольца. Это доказывается расщеплением валентной частоты асимметричной нитрогруппы (напр., в IV) или ростом частоты CO (в V) в ИК-спектре. VI—VIII диссоциируют и образуют хиноидную форму уже в кислых р-рах. Аци-нитрогруппа не способна к В, если она возникает при таутомерном превращении или при р-ции присоединения (снижение волны при повышении pH). С. Жданов

22524. Полярографическое восстановление ксантона и метоксиксантонов. **Уитман, Уайлс** (The polarographic reduction of xanthone and methoxyxanthones. Whitman W. E., Wiles L. A.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3016—3019 (англ.)

Восстановление ксантона и его монометилэфиров: 1-метоксиксантона, 2-метоксиксантона, 3-метоксиксантона (I) и 4-метоксиксантона в сильнокислой среде 0,97 и —0,92 *в* (насыщ. к. э.). Наличие зависимости представляет собой одноэлектронный обратимый процесс, $E_{1/2}$ соответственно равны —0,91; —0,77; —0,88; —0,97 и —0,92 *в* (насыщ. к. э.). Наличие зависимости $E_{1/2}$ от положения метоксильной группы объяснено с точки зрения электронной теории строения органич. соединений. Кулонометрически и из ур-ния Ильковича *n* получается равным 1. Для I наблюдается линейная зависимость $E_{1/2}$ от pH. Н. Малюгина

22525. Полярографическое изучение лекарственных препаратов. I. Полярография производных нафтохинона. II. Устойчивость аддукта 2-метил-1,4-нафтохинон-$NaHSO_3$. III. Фоторазложение нафтохинонов. IV. Полярография рибофлавина и ФАД. **Асахи** (薬品のポーラログラフ的研究. 第1 報. ナフトキノン誘導體のポーラログラフイー. 第2報. 2-メチル-1,4-ナフトキノン$NaHSO_3$付加體の安定度. 第3報. ナフトキノンの光分解. 第4報. リボフラビンおよび FAD のポーラログラフイー. 朝日豐), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 4, 365—369, 370—372, 373—378, 378—383 (япон.; рез. англ.)

I. Изучено полярографич. восстановление (В) Na-соли 2-метил-1,4-нафтохинон-сульфоновой-3 к-ты (I), 2-метил-1,4-нафтохинона (II), фтиокола (III), 2-метил-2,3-эпокси-1,4-нафтохинона (IV), бисульфитного производного II (V), Na-соли 2-метил-1,4-нафтогидрохинонсульфоновой-3 к-ты (VI), 2-метил-1,4-нафтогидрохинона (VII), 2-метил-3-окси-1,4-нафтогидрохинона (VIII) и тетралинхинола (IX). При pH 3—7 I образует одну двухэлектронную диффузионную волну с $E_{1/2} = +0{,}11 - 0{,}55$ pH (по н. к. э.); аналогично при pH 3—9 II дает волну с $E_{1/2} = +0{,}11 - 0{,}06$ pH; IV при pH 3,66—9,68 образует две волны: 1-ю с $E_{1/2} - 0{,}38 - 0{,}066$ pH (pH < 5) и $E_{1/2} = -0{,}71$ (pH > 5) и 2-ю волну с $E_{1/2} = -0{,}7 - 0{,}06$ pH (pH < 7) и $E_{1/2} = -0{,}97 - 0{,}03$ pH (pH > 7); V при pH 2—9 дает одну волну с $E_{1/2} = 0{,}67 - 0{,}067$ pH, при pH ~7 появляется вторая волна с $E_{1/2}$ ~—1,56—~1,63; в небуферном р-ре 0,1 н. $KNO_3 + HCl$ или NaOH (pH 0,2—7,48) наблюдаются две волны во всей области pH. $E_{1/2}$ изученных в-в уменьшается в порядке I, II, III, IV, V, IX. I, II, III и IV восстанавливаются обратимо в VI, VII, VIII и 2-метил-2,3-эпокси-1,4-нафтогидрохинон, что подтверждено полярографированием этих в-в; 2-я волна IV соответствует В IV в тетрагидрофтиокол. Двухэлектронное В V приводит, по-видимому, к Na-соли 2-метил-1-нафтолсульфоновой-4 к-ты. В буферном р-ре с pH 6,8 I—V можно определять полярографически.

II. Полярографич. путем изучалось разложение аддукта (X) II с $NaHSO_3$ под влиянием света и нагревания. При нагревании водн. р-ра X (0,01 *M* или 0,001 *M*) при 100° в атмосфере CO_2 наблюдается разложение X на исходные компоненты (II и $NaHSO_3$) и перегруппировка X в I. Превращение X в I ускоряется ионами OH^-, при pH 8 р-ция проходит даже при комнатной т-ре. Распаду X на исходные компоненты благоприятствует низкое pH (ниже 4), присутствие O_2 и Cu^{2+}. X устойчив при воздействии света.

III. Для изучения скорости фотохим. разложения II и продуктов его разложения использован полярографич. метод. При облучении (Hg-лампа, 110 *в*, 6*A*, 30 *см*) р-ра II (10^{-3} *M*) в фосфатном буферном р-ре с pH 6,76, содержащем 9,6% спирта, образуется главным образом IV ($E_{1/2} = -0{,}64$ *в*), H_2O_2 и немного III ($E_{1/2} = -0{,}47$ *в*). В атмосфере CO_2 в тех же условиях, но с содержанием 32% спирта, при облучении в течение часа получаются VII ($E_{1/2} = -0{,}3$ *в*) и немного H_2O_2. При облучении кристаллич. II как в атмосфере CO_2, так и на воздухе в течение 2 час. образовался IV. При длительном облу-

чении (1 месяц) **II** получены димеры **II**: 5*а*, 5*в*, 11*а*, 11*в*-тетрагидро-5*а*, 11*а*-*транс*-диметил-β,β'-*транс*-бинафтилен-5,6,11,12-тетрон (**XI**), т. пл. 235°, и 5*а*, 5*в*, 11*а*, 11*в*-тетрагидро-11*а*, 11*в*-*транс*-диметил-β,β'-*транс*-бинафтилен-5,6,11,12-тетрон (**XII**), т. пл. 178°. Строение **XI** и **XII** подтверждено изучением ИК-спектров в сравнении с ИК-спектром **II** и рентгеноструктурным анализом. На фоне буферных р-ров (pH 1—13) **XI** образует три волны: 1-я с $E_{1/2} = -0{,}39 - 0{,}06$ pH (pH 1 ~8,3) и −0,9 (pH 8,3 ~13); 2-я с $E_{1/2} = -0{,}94 - 0{,}064$ pH (pH 1 ~8) и $E_{1/2} = -1{,}29 - 0{,}02$ pH (pH 8 ~13) и 3-я с $E_{1/2} = -1{,}04 - 0{,}02$ pH (pH 8 ~13); **XII** дает две волны: 1-я идентична 1-й волне **XI**, 2-я волна имеет $E_{1/2} = -1{,}04 - 0{,}058$ pH (pH 1 ~8) и $E_{1/2} = -1{,}31 - 0{,}02$ pH (pH 8 ~13). В **XI** и **XII** проходит через хингидрон (или семихинон) до тетраоксибинафтила.

IV. Изучено полярографич. поведение динуклеотида флавин-аденина (**XIII**), выделенного из культуры *Eremothecium ashbyii*. **XIII** подобен по полярографич. поведению рибофлавину (**XIV**), образует одну четкую волну в щел. среде и две (правильную и аномальную) в кислой среде; сумма высот этих волн не зависит от pH, и пропорциональна конц-ии **XIII**. Для аномальной волны $E_{1/2}$ — 0,01 — 0,036 pH (pH 0 ~1,5) и +0,06 −0,077 pH (pH 1,5 ~4); для правильной волны $E_{1/2} = -0{,}10 - 0{,}04$ pH (pH 0 ~1,5); −0,06 −0,068 pH (pH 1,5 ~5); −0,16 — 0,048 pH (pH 5 ~9) и 0—0,061 pH (pH 10 ~12). В аналогичных условиях для **XIV** $E_{1/2}$ аномальной волны 0—0,06 pH (pH 0 ~5); для правильной волны $E_{1/2} = -0{,}10 - 0{,}06$ pH (pH 0 ~6); −0,21—0,04 pH (pH 6 ~10); 0—0,06 pH (pH 10,5 ~12). Перегиб на кривой ($E_{1/2}$, pH) у **XIII** соответствует pK_a. Волна В **XIV** двухэлектронна и соответствует В до дигидрорибофлавина. Появление аномальной волны у **XIII** и **XIV** объяснено при помощи адсорбционной теории Брдички; коэфф. адсорбции для **XIII** и **XIV** имеет порядок 10^7; площадь, занятая адсорбированной молекулой (**XIII** 280 и **XIV** 117 А) связана с размером молекулы. **XIII** и **XIV** можно определять полярографически порознь, но не в смеси. Значения $E_{1/2}$ в фосфатном буферном р-ре с pH 6,8 равны: **XIV** — 0,470; борат **XIV** — 0,468; метилольный эфир **XIV** — 0,445, монофосфат **XIV** — 0,470 и сульфат **XIV** — 0,525. Л. Яновская

22526. Влияние трещины в ячейке на форму кривых катоднолучевого полярографа. Рейнолдс, Шалгоский (The effect of cracked cells on the shape of cathode ray polarograph traces. Reynolds G. F., Shalgosky H. I.), Chemistry and Industry, 1954, № 27, 784 (англ.)

При работе с катоднолучевым полярографом с линейной разверткой (1956, 32931) вместо обычных кривых с максимумами иногда наблюдаются прямые линии, проходящие по диагонали экрана. Показано, что этот эффект обусловливается использованием ячейки, в стеклянной стенке которой имеется трещина, причем эта трещина часто бывает настолько мала, что ее очень трудно обнаружить. Для устранения этого эффекта требуется замена ячейки. Предложено объяснение этого явления. С. Жданов

См. также: Электроосаждение металлов 23827, 23828, 23833, 23840, 23842. Коррозия 25403—25406, 25412. Полярография 22624, 22627, 22629, 22639, 23409, 23420, 23455, 23512, 23634—23638; 6888Бх, 6889Бх, 7016Бх. Хим. источники тока 23824. Электропроводность 22383, 22472, 23726. Методика электрохим. измерений 23633. Газовая электрохимия 21961, 23622. Др. вопр. 22388

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

22527. Исследование поверхности твердых тел с помощью электронов. Электронно-эмиссионная микроскопия с термоэлектронами. Бас (Oberflächenuntersuchungen fester Körper mit Elektronen. Elektronen-Emissionsmikroskopie mit Glühelektronen. Bas E. B.), Neue Zürcher Ztg, 1956, **177**, № 266, Bl. 10—11 (нем.)

Популярная статья. Н. Ф.

22528. Прямые измерения молекулярного притяжения между твердыми телами, разделенными узкими зазорами. Дерягин, Абрикосова, Лифшиц (Direct measurement of molecular attraction bettween solids separated by a narrow gap. Derjaguin B. V., Abrikosova I. I., Lifshitz E. M.), Quart. Revs. (London). Chem. Soc., 1956, **10**, № 3, 295—329 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 25926; 1956, 6521; 1957, 11382.

22529. Кривые поверхности раздела между жидкостями. I. Обобщенное уравнение Гиббса-Кельвина. Бафф (Curved fluid interfaces. I. The generalized Gibbs-Kelvin equation. Buff Frank P.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 1, 146—153 (англ.)

В развитие ранее опубликованной работы (РЖХим, 1956, 3551) рассмотрены с молекулярной точки зрения свойства кривых поверхностей раздела при наличии внешнего поля и выведено обобщенное уравнение Гиббса-Кельвина. Сопоставление этого ур-ния с термодинамич. соотношением Гиббса позволяет выразить соответствующие термодинамич. параметры в функции детальных свойств пограничного слоя. Далее автор выводит из своей теории асимптотич. выражение для свободной энергии поверхности и поправки к капиллярному ур-нию Лапласа. Резюме автора

22530. Уравнение свободной поверхностной энергии бинарных растворов при отсутствии адсорбции (нормальный поверхностный слой). Белоглазов К. Ф., Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1956, **32**, № 3, 83—96

Выведено ур-ние для поверхностного натяжения бинарного р-ра при отсутствии адсорбции, т. е. когда состав поверхностного слоя тождественен составу всего р-ра: $\sigma = [\sigma_1 + S_2 N \delta_2/(1-N) S_1][1 + S_2 N/(1-N) S_1]^{-1}$ (1); σ_1 и σ_2 — поверхностное натяжение, S_1 и S_2 — молярные площади компонентов в поверхностном слое, N — молярная доля компонента 2 в р-ре. При выводе ур-ния (1) предполагалось, что молекулы в поверхностном слое всегда имеют определенную ориентацию и выполняется принцип их независимого действия. Многие ранее предложенные соотношения для σ бинарных р-ров могут быть получены из ур-ния (1) как частные случаи. Если S_1 и S_2 не зависят от состава р-ра, то можно преобразовать (1) к виду $y(1-N)/N = Z = \text{const}$ (2), где $y = (\sigma_1 - \sigma)/(\sigma - \sigma_2)$, $Z = S_2/S_1$. Постоянство величины Z проверено для бинарных систем: бензол + эфир, $CHCl_3$ + эфир, бензол + ацетон, бензол + CCl_4, диоксан + тетрагидрофуран, фенол + + диоксан, изобутилацетат + метилаль, бензол + CS_2. Непостоянство Z может свидетельствовать или об изменениях упаковки молекул в поверхностном слое, или об изменении молекулярного состояния компонентов в р-ре (ассоциация, диссоциация). Зависимость Z от состава р-ра может быть использована для проверки эксперим. данных по σ бинарных р-ров в тех случаях, когда эта зависимость не имеет экстремальных точек. А. Кошевник

22531. Определение температурного коэффициента поверхностного натяжения дистиллированной воды с помощью капельного метода. Хелавуори (Tislatun veden pintajännityksen lämpötilakertoimen määrääminen pisaran painomenetelmää käyttäen. Hela-

vuori Leena), Suomen apteekkarilehti, 1956, № 13, 267—273 (фин.)

Методом Гаркинса измерено поверхностное натяжение σ воды при т-рах 20, 25, 30, 35, 40, 45 и 50°. Полученные данные (кроме 2 точек) отличаются от приведенных в литературе (Weissberger, Physical methods of organic chemistry. Vol. 1, 1954) лишь на сотые доли *дн/см*. Среднее значение температурного коэфф. в интервале 20—50° равно — 0,16 *дн/см град*. М. Тойкка

22532. **Поверхностное натяжение как причина образования ячеек Бенара и деформации поверхности жидкой пленки. Блок** (Surface tension as the cause of Bénard cells and surface deformation in a liquid film. Block Myron J.), Nature, 1956, **178**, № 4534, 650—651 (англ.)

Если нагревать снизу нанесенную на твердую подкладку пленку жидкости, то, как заметил Бенар (Benard H., J. de Phys., 1900, 9, 513), в ней наблюдается ячеистая структура, образование которой обычно объясняют неустойчивым распределением плотности по высоте пленки. Автор показал, что такое объяснение справедливо лишь для пленки толщиной > 2 *мм*. В более тонких пленках углеводородов ячеистая структура исчезает при покрытии пленки нерастворимым монослоем силикона. Удалось наблюдать структуру на весьма тонких (50 μ) пленках, а также в случае, когда снизу производили не нагревание, а охлаждение, и конвекционной неустойчивости быть не могло. Автор объясняет явление Бенара изменением поверхностного натяжения жидкости с т-рой. И. Слоним

22533. **К теории капиллярности в конических трубках. Чупр** (Příspěvek ke kapilaritě v konických trubicích. Čupr Václav), Spisy vyd. přírodověd. fak. Masarykovy univ., 1956, № 3, 137—146 (чеш.; рез. русс., нем.)

Рассмотрено равновесие столба жидкости высотой *h* в вертикальном конич. капилляре (К) с малым углом между образующей и осью конуса. При этом автор принимает, что краевые углы смачивания в конич. и цилиндрич. К неодинаковы. Выведено условие, при котором возможно равенство между высотой *h* подъема жидкости в конич. и цилиндрич. К, когда радиусы сечений К на высоте *h* равны между собой. А. Кошевник

22534. **Измерения краевых углов в водных растворах мыл жирных кислот с 18 атомами углерода в цепи. Кивало** (Contact angle measurements in aqueous solutions of some 18-carbon-atom fatty acid soaps. Kivalo P.), Suomen kem., 1956, **29**, № 9, B147—B153 (англ.)

Измерены краевые углы (θ) на поверхности электрополированной меди в водн. р-рах разных конц-ий (*c*) Na-солей стеариновой, олеиновой, линолевой и линоленовой к-т, а также мыла таллового масла, применяющихся в качестве реагентов-собирателей при флотации металлич. руд. Показано, что зависимость (θ, lg *c*) выражается кривыми с резким максимумом при *c* = *c* (макс), за которым с увеличением *c* θ падает практически до нуля. Наиболее слабое влияние на θ оказывает Na-стеарат, θ (макс) ≈ 30°, *c* (макс) ≈ $5 \cdot 10^{-4}$ *М*. У мыл ненасыщ. к-т θ (макс) ≈ 80 — 90°, *c* (макс) ≈ $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ *М*. При этом с увеличением ненасыщенности область конц-ий, в которой сохраняются высокие значения θ, расширяется; особенно резко это обнаруживается у Na-рицинолеата. Ход кривых (θ, *c*) объясняется образованием на поверхности меди двух монослоев анионов мыл, из которых второй с обратной ориентацией (полярными группами в водн. фазу) гидрофилизует поверхность, гидрофобизированную первым слоем. Конц-ия, при которой возникает такой двойной слой и появляется полное смачивание поверхности, совпадает с крит. конц-ией мицеллообразования данного мыла и потому по мере усиления ненасыщенности мыл и уменьшения склонности к ассоциации эта конц-ия возрастает. Зависимость понижения свободной поверхностной энергии при смачивании $\Delta E = \sigma (1 - \cos \theta)$ (σ — поверхностное натяжение р-ра) от lg *c* для мыл с разным числом двойных связей в цепи выражается кривыми, сходными с кривыми (θ, lg *c*), с максимумом в той же области *c*, за которым следует резкое снижение величины Δ*E*. Высказаны соображения о роли изменений pH р-ров, возникающих вследствие гидролиза мыл, в исследованных явлениях. А. Таубман

22535. **Скольжение воды по несмачиваемым поверхностям. Шнелл** (Slippage of water over nonwettable surfaces. Schnell Erhard), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 10, 1149—1152 (англ.)

Для решения многократно исследовавшегося вопроса о существовании эффекта скольжения воды по поверхности твердых тел изучено влияние на скорость истечения (СИ) воды через узкие (*r* = 0,024—0,080 *см*) стеклянные капилляры гидрофобизации их внутренней поверхности, вызванной обработкой парами диметилдихлорсилана (I). Капилляры располагались в горизонтальном или вертикальном положении, и дистилл. вода продавливалась через них внешним давлением (*P* ~0—300 *мм* рт. ст.) сжатого азота, что позволяло повышать скорость потока до возникновения турбулентного режима течения. Показано, что если вода вытекает из капилляра в воздух, то после обработки стекла I при низких *P* СИ снижается, но с увеличением *P* она возрастает быстрее и становится больше, чем в исходном капилляре. Если конец капилляра погружен в воду, то СИ после обработки оказывается выше при всех *P*. При значениях *P*, соответствующих нарушению ламинарного течения и возникновению турбулентности, указанные различия в величине СИ исчезают. Эти различия невелики (в зависимости от условий опыта они изменяются в пределах 0—5%), однако ясно указывают на наличие, хотя и слабого, эффекта скольжения воды при ламинарном течении по несмачиваемой поверхности стекла. А. Таубман

22536. **Изотермы мономолекулярных пленок бегеновой кислоты. Левиальди, Д'Алессио, Коан** (Isotermas de films monomoleculares de acido behenico. Levialdi A., D'Alessio J. T., Cohan N.), An. Asoc. quím. argent., 1955, **43**, № 4, 203—214 (исп.; рез. англ.)

С помощью маятниковых поверхностных весов Гасталла изучены изотермы (π, *A*) монослоев бегеновой к-ты (I) при pH подкладки 1—12,7 и при различной конц-ии *c* электролитов (NaOH, HCl, KH_2PO_4) в р-ре. Показано, что площадка на изотерме, соответствующая насыщ. парообразному монослою, исчезает при pH > 10,7, а также при больших *c*, в согласии с данными других авторов, полученными с пальмитиновой, стеариновой и олеиновой к-тами. Уменьшение поверхностного давления π с течением времени, приписанное другими исследователями растворимости монослоев, в опытах авторов имело иную причину, так как солюбилизация I в этих опытах маловероятна. Делается попытка другого объяснения указанного явления. Резюме авторов

22537. **Монослои трипсина на поверхности раздела вода — воздух. I. Свойства монослоев и восстановление энзиматической активности. Рей, Огенстайн** (Trypsin monolayers at the water-air interface. I. Film characteristics and the recovery of enzymatic activity. Ray B. Roger, Augenstine Leroy G.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1193—1199 (англ.)

Сняты изотермы (π, *A*) монослоев (МС) трипсина (I) на поверхности забуференного (pH 7,6) 15%-ного

р-ра $(NH_4)_2SO_4$. Проведены две серии измерений: 1) при $A = \mathrm{const}$ и разных нанесенных кол-вах (m) и поверхностных конц-иях I c [π, c-кривые] и 2) при разных A и $m = \mathrm{const}$ (π, A-кривые). Показано, что МС очень чувствительны к следам загрязнений поверхности и к т-ре и испытывают старение; оно проявляется в зависимости хода кривых от условий растекания МС и последовательности, в которой производятся операции их сжатия и расширения. По этой же причине значения π на кривых (π, A) и (π, c), соответствующие одной и той же плотности МС, не совпадают. Испытаны различные приемы перенесения МС из ванны в другой сосуд, позволяющие сохранить без изменения активность A I, которая определялась по расщеплению казеина в 0,2%-ном р-ре. A МС оценивалась сравнением ее с активностью исходного образца I, не подвергавшегося растеканию. Установлено, что перевод I в состояние МС резко снижает A, причем это снижение зависит от c и времени старения слоя t. Величина A при $t = 5$ мин. ничтожно мала, если $c \leqslant 10\gamma / 100$ *см*^{2}, но составляет значительную долю от исходной активности, заметно уменьшающуюся по мере увеличения t, при $c > 10/\gamma/100$ *см*^{2}. Полученные результаты показывают, что развертывание молекул I на поверхности приводит к полной потере ими A. Это имеет место в разреженных МС ($c < 10\gamma/100$ *см*^{2}); более сжатые МС содержат I в двух формах: активной глобулярной и инактивной развернутой в различных соотношениях, причем переход из первой во вторую требует значительного времени, на что указывает старение МС.

А. Таубман

22538. **Взаимодействие азота с чистыми поверхностями металлов. Гринхалг, Слак, Трапнелл** (The interaction of nitrogen with clean metal surfaces. Greenhalgh E., Slack N., Trapnell B. M. W.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 6, 865—872 (англ.)

Объемным методом в интервале от —183 до +100° (и обратно) измерены изобары хемосорбции (ХС) N_2 на сублимированных в вакууме пленках W, Mo, Ta, Nb, Cr и Fe (РЖХим, 1955, 11391). Уд. поверхность пленок определялась при —183° по ХО H_2 при 10^{-2} *мм* рт. ст. или ХС O_2 при 10^{-3} *мм* рт. ст. В отличие от H_2 изобара ХС N_2 не является непрерывной, что указывает на различные механизмы ХС N_2; обратимая адсорбция N_2 является частично ХС, причем N_2 обратимо адсорбируется, по-видимому, в виде молекул. При быстрой необратимой (атомарной) ХС во всех случаях степень заполнения поверхности атомами N < 1 (0,42, 0,36, 0,25, 0,15, 0,42 и 0,02 для W, Mo, Ta, Nb, Cr и Fe соответственно). Оставшаяся поверхность пленок может быть полностью покрыта адсорбированным O_2 и лишь частично — H_2 и молекулярным N_2. Полученные результаты количественно объясняются, если принять, что у поверхностных атомов металлов нет достаточного числа неспаренных электронов для образования ковалентных связей с атомами N (по расчету, в случае Cr, Mo и W каждый атом N связывается с 2 атомами металла, т. е. последние дают в среднем по 1,5 электрона для ХС атома N). После быстрой ХС N_2 наблюдается медленная сорбция N_2, скорость которой в случае Fe, Cr и Ta пропорциональна $P_{N_2}^{1/2}$; такая кинетика объяснена проникновением N_2 в решетку металлов, причем предполагается, что внедряющиеся атомы N играют важную роль в аммиачном катализе. В связи с тем, что обычно в кинетич. ур-ниях синтеза NH_3 принимается, что скорость лимитирующей стадии — медленной сорбции N_2 — пропорциональна P_{N_2}, сделан вывод, что полученные результаты требуют пересмотра этих ур-ний, в частности ур-ния Тёмкина и Пыжева.

З. Высоцкий

22539. **Адсорбция азота бромированными графитом и сажей. Мак-Дермот, Арнелл** (The absorption of nitrogen by brominated graphite and carbon black. McDermot H. L., Arnell J. C.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 8, 1114—1126 (англ.)

На ранее изученных (РЖХим, 1956, 18923; 1957, 18747) образцах искусств. графита (Г1, Г2 и Г3 с уд. поверхностями S 45, 96 и 18 *м*^{2}/*г* соответственно) и на саже сферон-9 (С9) с $S = 112$ *м*^{2}/*г* после их исчерпывающего бромирования и термич. дебромирования (ДБ) при разных т-рах вплоть до 1000° (Г1-Г3) и 1200° (С9) в вакууме или в атмосфере инертного газа сняты изотермы сорбции N_2 при 78° К. После ДБ S Г2 больше, а S Г3 меньше исходных S. После ДБ С9 при 400° $S = 102$, при 600° $S = 134$, при 1200° $S = 94$ *м*^{2}/*г*. Показано, что нет прямой связи между значениями S и предельным поглощением Br_2. Гистерезис второго типа (ГВТ), обусловленный межкристаллитным поглощением N_2 (см. ссылки), после бромирования и откачки Г1-Г3 при комнатной т-ре исчезает и вновь обнаруживается только после ДБ при 500° (Г1) или 1000° (Г2 и Г3). В случае С9 ГВТ наблюдается даже после откачки при комнатной т-ре. Это различие объяснено тем, что у С9 те межкристаллитные полости, заполнение и опорожнение которых вызывает ГВТ, по размерам меньше, чем у Г1—Г3 и, будучи доступными для молекул N_2, не доступны для более крупных молекул Br_2, хотя суммарное поглощение Br_2 у С9 больше, чем у Г1-Г3.

З. Высоцкий

22540. **Отрицательные «чистые» теплоты адсорбции. Грехэм** (Negative «net» heats of adsorption. Graham Donald), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 7, 1022—1023 (англ.)

По опубликованным ранее (РЖХим, 1955, 9293) данным об адсорбции (А) паров H_2O на графоне вычислено миним. расстояние d между адсорбционными центрами (АЦ), необходимое для исключения взаимодействия адсорбированных молекул (АМ) в случае локализованной А, что является одним из условий проявления отрицательной чистой теплоты А. Исключив из опытного значения интегральной энтропии (29,3 энтр. ед.) конфигурационную (1 энтр. ед.), вращательную (8,4 энтр. ед.) и колебательную (перпендикулярно к поверхности адсорбента), составляющую (2,6 энтр. ед.), автор по остаточной энтропии (17,3 энтр. ед.), отвечающей двумерному поступательному движению АМ в районе АЦ, с помощью обычных методов статистич. механики вычисляет покрываемую осциллирующей АМ площадь $\sim 120A^2$ а из нее $d \approx 12A$. Отсюда (и из площади под 1 АМ $H_2O \sim 10{,}8A^2$) следует, что необходимое для проявления отрицательной чистой теплоты А отсутствие взаимодействия между АМ возможно, если площадь, покрытая АМ, не превышает $\sim 1/11$ суммарной поверхности адсорбента и если АЦ не группируются в «островки».

З. Высоцкий

22541. **Данные по хемосорбции и уравнение Еловича. Сармусакис, Лоу** (Chemisorption data and the Elovich equation. Sarmousakis J. N., Low Manfred J. D.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 178—179 (англ.)

Вместо применявшихся ранее (РЖХим, 1955, 7255; 1956, 9392) графич. методов нахождения параметров a и α кинетич. ур-ния Еловича $dq/dt = a\exp(-\alpha q)$ (1) (q — кол-во хемосорбированного газа, t — время), приводящих в ряде случаев к неточным результатам, предложен и иллюстрирован примерами более точный численный метод определения согласия между экспериментальными данными и ур-нием (1) с одновременным нахождением a и α.

З. Высоцкий

22542. **Исследование окиси железа путем измерения адсорбции и теплоты погружения. Хили, Чессик, Фрайоли** (The adsorption and heat of immer-

sion studies of iron oxide. Healey F. H., Chessik J. J., Fraioli A. V.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 1001—1004 (англ.)

На непористой окиси железа (I) с уд. поверхностью по БЭТ $F_N = 10{,}8$ *м²/г*, полученной контролируемым окислением FeS, и I, активированной при 100, 150 и 450°, сняты объемным методом при p/p_s 0,1—0,4 изотермы адсорбции (А) H_2O (25°) и N_2 (—195°) и описанным ранее способом (РЖХим, 1955, 1904) измерены теплоты погружения I в H_2O q при 25°. I откачивалась при 25° и покрывалась различными кол-вами предварительно адсорбированной H_2O. Показано, что для неактивированной I F по H_2O равна $^2/_3\ F_{N_2}$, а для I, активированной при 450° (с удалением хемосорбированной H_2O), $F_{H_2O} = F_{N_2}$, откуда сделан вывод, что гидратированные участки поверхности I способны к физ. А H_2O. Из q и изотерм А вычислена теплота гидратации поверхности I при хемосорбции H_2O, равная в среднем $24{,}2 \pm 3{,}6$ *ккал/моль*, однако возможность хим. р-ции I с H_2O с образованием $Fe(OH)_3$ отрицается. При первичной десорбции выделяется больше H_2O, чем адсорбировано, что свидетельствует о выделении H_2O изнутри I при повышенных т-рах, причем эту H_2O не удается вновь ввести в I путем А или погружения в жидкую H_2O при 25°. Сравнением абс. энтропии S физически адсорбированной пленки H_2O с S жидкой H_2O и льда при 25° показано, что структура монослоя H_2O на I сходна со структурой льда; интересно, что минимум S отвечает степени заполнения 0,5, а не 1, как требует обычная теория физ. А. З. Высоцкий

22543. **Сорбция аммиака дегидратированными калиевыми квасцами.** Бенсон, Томпкинс (Sorption of ammonia by dehydrated potash alum. Benson G. W., Tompkins F. C.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 2, 220—224 (англ.)

Изучена кинетика сорбции NH_3 калиевыми квасцами (I), дегидратированными нагреванием в вакууме до 62° в течение 16 час. (при этих условиях в I остается еще ~ 2 H_2O на моль). В изученном интервале т-р 35,6—57,7° и давлений NH_3 p 0—300 *мм* рт. ст. кол-во адсорбированного NH_3 x для времени $t > 1$ мин. зависит от t по ур-нию $x = at^{1/2} + b$ (1), где a и b — постоянные. b Скачкообразно возрастает при адсорбции 0,3 моля NH_3 на 1 моль I. a Пропорциональна $p^{1/2}$. Сорбционное равновесие наступает только через 48 час. SO_2 лишь незначительно адсорбируется на I; адсорбция CO при т-ре жидкого воздуха описывается изотермой БЭТ II типа, по которой рассчитана уд. поверхность 5 *м²/г*. Ур-ние (1) может быть получено с помощью моделей, основанных на диффузии в системе каналов или сферич. зон, однако чисто диффузионные теории не объясняют всех особенностей процесса сорбции. Авторы считают, что в дегидратированном I есть два типа сорбционных мест, соответствующих аморфной и кристаллич. частям структуры. Сорбция NH_3 происходит главным образом в аморфных областях, причем вначале молекулы NH_3 занимают свободные места (за < 1 мин.), а затем постепенно вытесняют молекулы H_2O. Кажущаяся энергия активации сорбции 9 *ккал* представляет собой алгебраич. сумму энергии активации адсорбции NH_3 и теплоты р-ции перехода молекулы H_2O из аморфной области I в кристаллическую. И. Слоним

22544. **Применение микрокалориметрического метода для определения удельной поверхности продуктов термического разложения гидраргиллита.** Кальве, Тибон, Шапюи-Зейте (Sur l'application de la méthode microcalorimétrique à la détermination de la surface spécifique des produits de la décomposition thermique ménagée de l'hydrargillite. Calvet Edouard, Thibon Honoré, Chapuis-Seîte Josette), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 10, 1399—1402 (франц.)

Описанным ранее (Calvet E., C. r. Acad. sci., 1951, **232**, 964) микрокалориметрич. методом определена уд. поверхность S 5 образцов активированной Al_2O_3. S определяли по излому калориметрич. кривой при адсорбции на Al_2O_3 паров ацетона; предварительно опытами по адсорбции ацетона на анатазе с известной S показано, что молекула ацетона занимает в мономолекулярном слое площадь 43Å². В образцах Al_2O_3, полученных нагреванием гидраргиллита на воздухе в течение 48 час. при 200, 250, 300, 350, 400°, содержание воды равно соответственно 19,3; 10,5; 6,8; 3,8; 0,6%; $S = 61$, 129, 174, 185, 214 *м²/г*. Отмечены преимущества микрокалориметрич. метода определения S перед методом БЭТ. И. Слоним

22545. **Сорбция водяных паров капроновым волокном.** Петухов Б. В., Пакшвер А. Б., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 8, 1236—1242 (русс.)

Ориентированные капроновые волокна, обработанные без натяжения водн. р-ром фенола, снижают сорбцию (С) водяных паров при низких значениях относительной влажности s и повышают С при высоких s. Обработка волокна под натяжением не влияет на величину и скорость С. Тепловая обработка снижает С воды; это снижение сильнее, если волокно прогревается под натяжением, чем при прогреве без натяжения. Процесс уплотнения молекулярной структуры при прогреве капроновых волокон происходит очень быстро и заканчивается за 30 сек. С водяных паров не зависит от ориентации макромолекул, но зависит от кол-ва межмолекулярных связей. При относительной влажности $\leqslant 25\%$ коэфф. диффузии не зависит от упругости водяного пара при данной т-ре. Показатель деформации капронового волокна резко возрастает при нагреве волокна перегретым паром под натяжением. А. Пакшвер

22546. **Взаимодействие оснований с полиамидными волокнами.** Мягков В. А., Пакшвер А. Б., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 8, 1229—1235 (русс.)

Сильные основания взаимодействуют с карбоксильными концевыми группами (КГ) полиамида (I), образуя солеобразные соединения. При обработке I разб. р-рами основных красителей КГ связывают только катионы красителя. Полученные данные не подтверждают абсорбционной теории Райдила — Гильберта и показывают, что взаимодействие оснований с КГ I происходит по ионообменному механизму. Карбоксильные КГ реагируют самостоятельно, независимо от концевых аминогрупп. Процесс сорбции оснований хорошо описывается ур-ниями ионообменных р-ций и определяется конц-иями ионов, т. е. константами диссоциации I. Константы равновесия растут с увеличением размера катиона основания от $1{,}0 \cdot 10^6$ для сорбции KOH капроном до 10^7 для сорбции гидроокиси триэтилбензиламмония и до $1{,}8 \cdot 10^{12}$ для сорбции катиона метиленового голубого. А. Пакшвер

22547. **Взаимодействие различных веществ с амидными группами полиамидных волокон.** Мягков В. А., Пакшвер А. Б., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 8, 1242—1250

Амидные группы молекул полиамидов способны вступать во взаимодействие с к-тами, основаниями и другими гидроксилсодержащими соединениями, присоединяя их в виде недиссоциированных молекул с образованием водородных связей между гидроксильной группой и аминогруппой. Этот процесс количественно описывается ур-нием равновесия. Константы равновесия (K) указанной р-ции при 20° резко возрастают по мере снижения константы диссоциации к-ты или других соединений. Для соляной к-ты

$K = 0{,}052$, для фенола 1,14, для салициловой к-ты 2,22. Для фенолов K уменьшаются по мере вытягивания капронового волокна, т. е. по мере увеличения прочности межмолекулярных связей. А. Пакшвер

22548. Сорбция бинарных растворов вулканизатами натурального и синтетического каучука. I. Изотермы эффективной сорбции. Старобинец Г. Л., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 7, 1626—1635

Изучена сорбция бинарных смесей типа р-ритель — нерастворитель экстрагированными вулканизатами натурального и натрийбутадиенового каучука (К) во всем диапазоне изменения составов бинарных систем (смеси бензола, толуола, CCl_4, *n*-дихлорбензола, $CHCl_3$, гексана со спиртами, ацетоном, этилацетатом, метилэтилкетоном и т. п.). Определены коэфф. распределения компонентов между обеими фазами и рассчитаны значения сорбционных потенциалов компонентов. Эффективная сорбция р-рителя тем больше, чем больше положительная величина избыточной свободной энергии ΔF образования бинарного р-ра. Из систем, характеризующихся отрицательными значениями ΔF, р-ритель сорбируется в гораздо меньшей степени, чем из систем с положительными отклонениями от законов идеальных р-ров. При сорбции бинарных р-ров каучуком реализуются все четыре типа изотерм эффективной сорбции (ИЭС), существование которых может быть предсказано на основании термодинамич. соображений. Сопоставлены ИЭС одних и тех же бинарных систем вулканизатами К и активным углем (АУ). Избирательный характер сорбции выражен сильнее у К, чем у АУ. Отсюда следует, что многие бинарные жидкие системы, а также смеси насыщ. паров, могут быть разделены при помощи К и его вулканизатов гораздо эффективнее, чем при помощи АУ. Этот вывод может иметь практич. значение, тем более, что сорбция на К мало меняется с т-рой и процесс десорбции протекает у К гораздо легче, чем у АУ. Вид кривой равновесия между полимером и бинарным р-ром не зависит ни от степени вулканизации К, ни от содержания в нем активных наполнителей. Из анализа эксперим. материала следует, что сорбция р-рителя представляет собой, главным образом, неупорядоченное смешение его молекул и отрезков цепей полимера. При сорбции нерастворителя имеет место более или менее прочная фиксация его молекул на сорбционных центрах полимера. Г. Старобинец

22549. Гидростатические силы отталкивания при набухании глины. Хемуолл, Лоу (The hydrostatic repulsive force in clay swelling. Hemwall John B., Low Philip F.), Soil Sci., 1956, 82, № 2, 135—145 (англ.)

Измерено давление набухания P бентонита (I) в р-рах NaCl, $ThCl_4$ и смеси $NaCl + ThCl_4$ и дилатометрич. методом определено кол-во незамерзающей при −5° воды в набухшем I. ζ-Потенциал частиц Na-I, (Na + Th)-I и Th-I, определенный по электрофоретич. подвижности, равен соответственно −35,0; −17,6; +53,8 *мв*. Замена Na в I на Th уменьшает число осмотически активных ионов в геле и значительно уменьшает P и кол-во незамерзающей воды. Обработкой парами диметилдихлорсилана (II) частицы высушенного Na-I покрывали гидрофобным слоем $[(CH_3)_2SiO]_x$. Анализ рентгенограмм обработанного I и расчет поглощенного кол-ва II показывает, что II адсорбируется только на внешней поверхности частиц. При гидрофобизации 30% поверхности кол-во незамерзающей воды уменьшается на 70% и снижается P при малых степенях набухания; изменение свойств I связано с ослаблением ван-дер-ваальсовых сил между поверхностью частиц и водой, а также с уменьшением диссоциации катионов. Добавление диоксана, уменьшающего образование Н-связей, лишь незначительно влияет на набухание I и кол-во связанной воды. Авторы считают, что при набухании I в р-рах электролитов при малых P происходит некоторое увеличение расстояния между частицами геля; при больших P идет процесс «межплоскостного» набухания в кристаллич. решетке I, сопровождающийся связыванием значительно больших кол-в р-ра. И. Слоним

22550. Изучение влияния сочетаний реагентов-собирателей на адсорбцию их медью, серебром и сплавом золота, серебра и меди. Зайцева С. П., Плаксин И. М., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 7, 117—121

С помощью метода меченых атомов исследовано влияние парных сочетаний ксантогенатов (К) с различной длиной углеводородной цепи на их адсорбцию на поверхности пластин из Cu, Ag и тройного сплава (70% Au + 20% Ag + 10% Cu). Показано, что сочетание этилового (I) и бутилового (II) К дает небольшое повышение суммарной плотности слоя на поверхности Cu и сплава, сочетание же I и изоамилового (III) К вызывает значительное повышение плотности. Так, при отношении I : II = 3,5 : 1,5 плотность слоя на поверхности сплава повышается на 20% против одного I и на 48% против одного III. Кроме совместного, было исследовано также и последовательное действие парных К, путем погружения металлич. пластин на оптимальное время в р-р соответствующего меченого К и его последующего контакта с р-ром другого К. Показано, что последующее взаимодействие со вторым К приводит к дальнейшему росту плотности слоя за счет адсорбции этого К. Высказано предположение, что применение парных сочетаний К способствует созданию более равномерного покрытия металлич. поверхности собирателем благодаря тому, что отдельные участки поверхности, малоактивные по отношению к одному К, являются более активными по отношению к другому К. М. Липец

22551. Исследование устойчивости закрепления ксантогенатов на поверхности зерен халькопирита. Плаксин И. Н., Тюрникова В. И., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 8, 140—142

Исследована устойчивость закрепления ряда ксантогенатов (КС) на поверхности зерен халькопирита (I) с помощью метода радиоактивных изотопов. Определение десорбции. К проводилось путем отмывания в спец. мешалке средней пробы халькопиритового концентрата, полученного при флотации смеси I и кварца КС, меченным S^{35}, и сосновым маслом в известковой среде. Показано, что устойчивость закрепления КС, незначительная при малых расходах КС (25—50 *г/т*), возрастает с увеличением расхода КС до 300 *г* и вновь понижается при дальнейшем увеличении расхода до 600 *г/т*. Сравнение десорбции различных КС с поверхности I показало, что этиловый КС десорбируется значительно быстрее, чем бутиловый и изоамиловый. М. Липец

22552. Применение авторадиографического метода исследования к изучению распределения флотационных реагентов на поверхности частиц минералов. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш., Зайцева С. П., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 5, 905—906

Для изучения распределения ксантогената на естественных гранях галенита или пирита обесшламленный порошок минерала крупностью 74—500 μ подвергают воздействию ксантогената, меченного S^{35}. Отмывают избыток флотоагента, монтируют частицы на пластилин, находящийся на предметном стекле, и укладывают на β-чувствительную пластинку типа МК. Отпечатки зерен фотографируются в проходящем свете; одновременно в отраженном свете при том же увели-

чении фотографируются сами частицы. На микрофотографиях видно неравномерное распределение флотоагента на поверхности частиц. И. Слоним

22553. **Хроматография. Аллен** (Chromatography. Allen R. R.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 11, 638—640 (англ.)

Обзор последних работ по хроматографии жирных к-т и масел. Библ. 14 назв. Н. Ф.

22554. **Теория хроматографии. Бреслер С. Е., Самсонов Г. В.** (Teoria cromatografiei. Bresler S. E., Samsonov G. V.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1956, 10, № 3, 41—70 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 35560.

22555. **О хроматографическом расщеплении рацематов. II. Активирование комплексов октаэдрического строения. Кребс, Дивальд. III. Активирование органических окси- и аминосоединений с асимметрическим атомом углерода. Кребс, Вагнер, Дивальд** (Über die chromatographische Spaltung von Racematen. II. Versuche zur Aktivierung von oktaederförmig gebauten Komplexen. Krebs H., Diewald J. III. Versuche zur Aktivierung organischer Hydroxy- und Aminoverbindungen mit asymmetrischem C-Atom. Krebs Heinz, Wagner Jürg Albrecht, Diewald Josef); Часть II. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **287**, № 1—2, 98—105, Часть III. Chem. Ber., 1956, **89**, № 8, 1875—1883 (нем.)

II. В развитие предыдущего исследования (часть I, РЖХим, 1956, 3663) точнее изучены условия, способствующие разделению комплексов $[Coen_2CO_3]Cl$; $[Co\ en_2H_2NCH_2COO]Cl_2$; $[Co\ en_2(NO_2)_2]NO_2$; $[Co\ en_2NO_2Cl]Cl$ и $[Co\ en_2(NO_3)_2]NO_3$ на оптич. антиподы при хроматографии на колонках с крахмалом. Степень оптич. активирования (ОА) достигает у разных комплексов 3—30%. Наряду с этим указан ряд комплексов того же типа, у которых разделения на оптич. изомеры не наблюдается, несмотря на то, что все они хорошо адсорбируются на крахмале. Найдено, что наибольшие степени ОА наблюдаются при адсорбции из водн. р-ров, добавка же органич. р-рителей (метанол, ацетон и их смесь) ухудшает разделяемость изомеров. Описана аппаратура для проведения хроматографич. опытов в метанол-водн. р-рах при низких т-рах (0° и —35°), с помощью которой установлено, что понижение т-ры уменьшает разделяемость рацематов. Из данных по температурной зависимости скорости ОА ксантогената Co вычислена энергия активации этого процесса, равная 27,2 *ккал/моль*. Успешные опыты разделения рацематов проведены также на порошке целлюлозы и на синтетич. ионите XE 64 фирмы Röhm u. Haas, содержащем в своем составе хинин.

III. При хроматографировании на колонках с крахмалом р-ров яблочной, виноградной и аспарагиновой рацемич. к-т наблюдается некоторое (на 8—13%) ОА, наибольшее же ОА наблюдалось у миндальной к-ты (на 28—64,5% в головной и хвостовой фракциях элюата; в промежуточных фракциях ОА меньше) и, в меньшей степени, у ряда ее производных (*п*-бром-, *м*-нитро-, *о*-нитро и т. п.) и у бензоилированных аминокислот. Результаты подтверждают правило «наложения трех точек» Дальглиша (Dalgliesh C. E., J. Chem. Soc. (London), 1952, 3940) как необходимого условия разделения оптич. изомеров при адсорбции. Делается вывод, что на крахмале оптич. изомеры разделяются в том случае, если молекулы изомеров содержат несколько функциональных групп, способных к образованию Н-связей с ОН-группами крахмала, и если асимметрич. атом С связан с тяжелым жестким радикалом (напр., с фенилом) и, кроме того, непосредственно с адсорбционно активной группой ($—CO_2H$, —OH, $—NH_2$ и т. п.). В. Анохин

22556. **Движение неорганических катионов при хроматографии на бумаге. Пиккеринг** (The movement of inorganic cations in paper chromatography. Pickering W. F.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 4, 337—342 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследовано хроматографич. поведение на бумаге катионов Ag^+, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+} и Zn^{2+} с применением р-ров NH_3 (10^{-3}—5 *М*) в 50%-ной водно-спиртовой смеси. Подтверждены прежние результаты (РЖХим, 1954, 12550; 1956, 54780), указывающие на зависимость значений R_f от ряда условий и, в первую очередь, от кол-ва в-ва в исходном пятне. Причиной этого является, очевидно, адсорбционная способность бумаги, которая проявляется и в образовании «хвостов», тянущихся за перемещающимся пятном. Значения R_f комплексных аминов металлов больше, чем R_f простых катионов, и зависят от конц-ии комплексообразователя (NH_3) в р-ре. Если в исходное пятно нанести амин без избытка NH_3, комплекс разлагается, выделяя гидроокись металла, которая остается неподвижной на месте образования. В. Анохин

22557. **Исследование реакции формальдегида с *п*-нитро-α-дихлорацетамидоацетофеноном методом хроматографии на бумаге. Мацек** (Sledovani reakce formaldehydu S *p*-nitro-α-dichlor-acetamidoacetofenonem papirovou chromatografii. Macek K.), Chem. listy, 1953, **47**, № 3, 467—469 (чеш.)

22558. **Разделение углеводов электрофорезом на стеклянной фильтровальной бумаге. Бригс, Гарнер, Смит** (Separation of carbohydrates by electrophoresus on glass filter paper. Briggs D. R., Garner E. F., Smith F.), Nature, 1956, **178**, № 4525, 154—155 (англ.)

Замена обычной фильтровальной бумаги на бумагу, изготовленную из стеклянного волокна (СБ) без органич. связующего, значительно облегчает идентификацию сахаров и их производных при электрофорезе. Собственно-сахара, их метильные, алкогольные, фосфатные и лактонные производные, нейтр. и кислые полисахариды, образующие обособленные зоны на электрофореграмме, могут быть окрашены опрыскиванием 0,5%-ным р-ром $KMnO_4$ в 1 н. NaOH. Более стабильным метилированные метилглюкозиды, метилированные полисахариды и ацетальные производные сахаров окрашиваются при опрыскивании 5%-ным р-ром 1-нафтола в 10 н. H_2SO_4. Электрофорез производится на полоске СБ, завернутой в листовой полиэтилен, уложенной на слой резиновой губки и зажатой между стеклянными пластинками. Электролитом служит р-р 0,1 *М* $Na_2B_4O_7$. Напряжение 600 *в*. Продолжительность разделения 0,5—3 часа в зависимости от природы разделяемых в-в. Так как при описанном способе устранено испарение р-рителя, охлаждения не требуется, если в р-ре не содержится белков. Окраска обоими реагентами может производиться на одной и той же электрофореграмме. СБ может использоваться многократно. Применение толстослойной СБ допускает разделение смесей в препаративном масштабе. Способ применим и для разделения белков, аминокислот, глюкозидов, стеролов, органич. к-т и фенолов. В. Анохин

22559. **Ионообменные способы разделения. Уинтер** (Ion-exchange separations. Winter Stephen S.), J. Chem. Educ., 1956, **33**, № 9, 473—477 (англ.)

Популярная статья. В. А.

22560. **Получение и полимеризация ненасыщенных четвертичных аммониевых соединений. VII. Производные 1, *x*-диаминоалканов. Батлер, Анджело** (Preparation and polymerization of unsaturated quaternary ammonium compounds. VII. Derivatives of

1,x-diamino-alkanes. Butler George B., Angelo Rudolph J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4797—4800 (англ.)

Для исследования вопроса о влиянии расстояния между активными центрами сильноосновных анионитов на их ионообменные свойства произведен синтез дибромидов *бис*-(метилдиаллиламмоний)-алканов и *бис*-(триаллиламмоний)-алканов, в которых четвертичные аммониевые группы разделены цепью с числом атомов C $n = 2—10$. Подробно описаны условия синтеза и полимеризации соединений и результаты определения практич. ионообменной емкости (E) полученных образцов. Показано, что наибольшая скорость установления равновесия и наибольшая E присущи полимерам с $n = 5$, вопреки теоретич. ожиданию, поскольку из структурных соображений предполагалось, что E должна возрастать с увеличением расстояния между центрами. Авторы объясняют такое расхождение теории с опытом различной степенью основности полученных полимеров, что подтверждается и результатами определения констант ионизации: кривые зависимости pK и E от n проходят через максимум при одних и тех же значениях $n = 5—6$. Часть VI см. РЖХим, 1956, 726. В. Анохин

22561. Статика и динамика обмена ионов стрептомицина с ионами металлов и ионами водорода на карбоксильных смолах. Самсонов Г. В., Бреслер С. Е., Коллоид. ж., 1956, 18, № 3, 337—343 (рез. англ.)

Карбоксильные катиониты (КК), в отличие от сульфокатионитов, обратимо сорбируют стрептомицин (I) из р-ров, но только в том случае, если КК используются в солевой Na^+, K^+ или NH_2^+-форме. Обменная емкость КК по отношению к I зависит от степени набухания смол, что создает по сравнению с пермутитами (РЖХим, 1956, 57703) новые возможности для повышения доступности активных центров ионитов для крупных ионов I. Равновесие обмена ионов I с катионами металлов подчиняется ур-нию Б. П. Никольского, если учитывать только те ионы металлов в катионите, которые могут обмениваться на I. На 1 *г-моль* I вытесняется 3 *г-моля* Na^+ и, как следствие этого, разбавление р-ра в 10 раз приводит к > 10-кратному повышению емкости смолы КФУ относительно ионов I. В согласии с изложенной ранее теорией (РЖХим, 1955, 16064), хроматографич. полоса I на Na^+-формах смол КФУ и КМТ образует резкий фронт, так как крит. конц-ии I в этих системах очень велики и лежат за пределами употребляемых конц-ий. Вытеснение I из КК с образованием высококонц. элюата может быть осуществлено при помощи 1 н. р-ра к-ты. В. Анохин

22562. Осмотические коэффициенты и коэффициенты активности некоторых сульфокислот и их отношение к ионообменному равновесию. Боннер, Холланд, Смит (The osmotic and activity coefficients of some sulfonic acids and their relationship to ion exchange equilibria. Bonner O. D., Holland V. F., Smith Linda Lou), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 8, 1102—1105 (англ.)

При вычислении термодинамич. констант ионообменного равновесия на синтетич. ионитах и необходимых для этого коэфф. активности в фазе ионита γ_i в качестве стандартного состояния следует принять состояние бесконечного разведения фазы ионита. У ограниченно набухающих смол даже приближение к этому состоянию не может быть реализовано и поэтому авторы прибегают к определению γ_i в р-рах мономеров, сходных по составу и строению с элементарными звеньями полимерных цепей смол-ионитов. С этой целью произведено изопьестич. методом измерение величин γ и осмотич. коэфф. φ (описание методики см. РЖХим, 1955, 48635) 0,1—0,2 моляльных р-ров 2,5-диметилбензолсульфокислоты (I) и отношений γ свободных к-т к γ их Na-солей в смесях из 80% *n*-толуолсульфокислоты и 20% I, которые близки по их хим. природе к сульфополистирольным катионитам. Такие же измерения произведены с дисульфокислотами: 4,4'-дибензилдисульфо- и *м*-бензолдисульфокислотами (но не с их Na-солями, которые недостаточно растворимы). Полученные данные использованы для вычисления по ур-нию Мак-Кея и Перринга (РЖХим, 1953, 6152) коэфф. ионообменной избирательности. Делается вывод, что смолы-иониты правильнее считать полиэлектролитами типа (n, 1), где n — число фиксированных анионных групп, а не типа (1,1) или (1,0). Подтверждается мнение Майерса и Бойда (РЖХим, 1956, 77783), что в сульфополистирольных катионитах содержится более чем один тип функциональных групп. В. Анохин

22563. О поведении шестивалентного и трехвалентного хрома на катионитовых сорбентах. Верниндуб А. С., Петрашень В. И., Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1956, 41 (55), 15—21

Исследована поглощаемость Cr при фильтровании р-ров $K_2Cr_2O_7$ через слой катионита СБС или сульфоугля в H^+- или Na^+-формах при различной кислотности р-ров. При слабокислой р-ции (pH ⩽ 6,3) Cr (6+) восстанавливается и образовавшийся Cr (3+) поглощается катионитом. В фильтрате, выходящем из колонки, конц-ия $K_2Cr_2O_7$ медленно повышается, но не достигает исходного значения на входе. На катионите СБС наиболее полное насыщение хромом происходит при pH 5—5,3, при большей же кислотности наблюдается заметная десорбция Cr^{3+}. Из р-ров $Cr_2(SO_4)_3$, подкисленных H_2SO_4, адсорбция Cr^{3+} наблюдается только при конц-ии к-ты ⩽ 0,1 н. В пределах конц-ии к-ты 0,01—0,1 н. катионит СБС сорбирует на 0,4—0,5 *мг/экв* Cr^{3+} на 1 *г* больше, чем сульфоуголь. Адсорбируемость Cr на катионитах в Na^+-форме выше, чем в H^+-форме. В. Анохин

22564. Взаимодействие растворов электролитов с γ-Al_2O_3. Сообщение 1. Фишер, Куллинг. Сообщение 2. Зависимость адсорбции электролитов на окиси алюминия от концентрации. Сообщение 3. Измерения pH в адсорбционной среде. Сообщение 4. Развитие формальной теории ионного обмена для случая адсорбции электролитов из водных растворов. Умланд (Über die Wechselwirkung von Elektrolytlösungen und γ-Al_2O_3. 1. Mitteilung. Fischer Werner, Kulling Achim. 2. Mitteilung. Die Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption von Elektrolyten an Aluminiumoxyd. 3. Mitteilung. Die p_H-Änderungen im Adsorptionsmilieu. 4. Mitteilung. Entwicklung einer formalen Ionenaustauschtheorie für die Adsorption von Elektrolyten aus wäßiger Lösung. Umland Fritz), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 7, 680—688, 689—700, 701—711, 711—721 (нем.)

1. Исследована хроматографич. адсорбция хлоридов Na^+, Cu^{2+}, Ni^{2+} и редких земель на различных образцах γ-Al_2O_3 и сделан ряд обобщающих выводов. Хроматография р-ров электролитов на Al_2O_3 является процессом сложным: наряду с адсорбцией катионов и анионов в эквивалентных кол-вах (причем сорбированные электролиты легко отмываются водой) во многих случаях наблюдается и адсорбция катионов по механизму ионного обмена с вытеснением в р-р Al^{3+} или всегда присутствующего в адсорбенте Na^+. Поглощенные за счет ионного обмена катионы водой не отмываются. Процесс вытеснения связанных катионов другими происходит медленно и неполно, по-видимому, потому, что прочность адсорбционной связи на различных местах адсорбента неодинакова. Поэтому на колон-

как с Al_2O_3 не удается количественно разделить смесь катионов.

2. Сняты изотермы адсорбции $Cu(ClO_4)_2$, $CuCl_2$, $CuSO_4$ и $NiCl_2$ на различных образцах Al_2O_3 с одновременным определением степени эквивалентности поглощения катионов и анионов и кол-ва вытесненных в р-р катионов Al^{3+}. Установлено наличие двух типов адсорбции: в одних случаях сорбируются преимущественно катионы, в других — анионы. Избыточные (сверх эквивалентности с числом адсорбированных анионов) катионы вытесняют при адсорбции в р-р эквивалентное кол-во Al^{3+}. Эта избыточная адсорбция наступает при некоторой пороговой конц-ии р-ра, зависящей как от природы электролита, так и от адсорбционной активности образца Al_2O_3. Ниже этого порога наблюдается эквивалентность поглощения ионов обоего знака. Установлен параллелизм между кол-вом поглощенных катионов и прочностью связи соответствующего аниона с адсорбентом; то же наблюдается и по отношению к кол-ву адсорбированных анионов. Технич. препараты Al_2O_3, содержащие посторонние катионы (Ca^{2+}, Na^+ и Mg^{2+}), обменивают их на катионы из р-ра. Образцы Al_2O_3, предварительно обработанные к-тами, ведут себя как адсорбенты, предварительно насыщенные солью Al^{3+}, и обменивают как катион, так и анион.

3. Измерены изменения pH при адсорбции из водн. р-ров KCl, $NiCl_2$ и $CuCl_2$ на чистой Al_2O_3. Неэквивалентность адсорбции металлич. катионов и анионов к-т, сохранение электронейтральности обеих фаз и постоянства ионного произведения воды обусловливают изменения pH в процессе адсорбции, которые могут быть истолкованы как результат обмена катиона на H^+ и анионов на OH^-. Оба процесса закономерно связаны друг с другом, и неэквивалентность адсорбции катионов и анионов рассматривается как результат смещения равновесия вторичных р-ций с участием H^+ и OH^- (напр., поглощения H^+ при растворении Al_2O_3). Результатом этих вторичных р-ций может быть и осаждение основных солей.

4. Изложена теория адсорбции электролитов на Al_2O_3 как процесса обмена металлич. катионов на H^+ и анионов к-т на OH^- (РЖХим, 1954, 23277). Показана возможность теоретич. установления порядка относительной адсорбируемости различных ионов и изотерм адсорбции, исходя из условий электронейтральности фаз и постоянства ионного произведения воды. Теория дает возможность оценить в первом приближении влияние некоторых вторичных процессов, напр. адсорбционных явлений на «кислой» Al_2O_3 или на образцах, предварительно насыщенных металлич. катионами. Теория носит обобщенный характер и ее выводы не связаны с определенным видом адсорбента или с какими-либо спец. молекулярно-теоретич. представлениями, а основываются на относительном различии величин констант адсорбционного сродства катионов и анионов. В. Анохин

22565. **Адсорбция фосфата минералами глины. Часть I. Каолинит и галлоизит. Синха** (Adsorption of phosphate by clay minerals. Part I. Kaolinite and halloysite. Sinha P. R.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 6, 415—422 (англ.)

Описанным ранее (РЖХим, 1955, 5389) методом изучена адсорбция PO_4^{3-} и других ионов на каолините (I) и галлоизите (II). Адсорбционная емкость I в 0,01—0,05 н. H_3PO_4 равна 1,2—4,0 *мэкв*/100 *г*, ионы SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} и $(COO)_2^{2-}$ не адсорбируются на I. При размоле I адсорбция PO_4^{3-} растет, так как при разрушении решетки для р-ра становятся доступными группы Al—OH. После обработки размолотого I разб. HCl или экстракции фосфатированного I оксалатом аммония сорбционная емкость уменьшается до прежней величины. В оксалатном экстракте обнаруживается фосфат алюминия. Поверхностные OH-группы участвуют и в анионном, и в катионном обмене, чем объясняется близость величин катионообменной емкости I (4 *мэкв*/100 *г*) и адсорбционной емкости для PO_4^{3-}. II адсорбирует PO_4^{3-} сильнее, чем I, особенно в кислой области — до 151 *мэкв*/100 *г* в 1 н. $(NH_3)_3PO_4$ при pH 4; катионообменная емкость II при pH 7 равна 4,8 *мэкв*/100 *г*. И. Слоним

22566. **Исследования венгерских глауконитов. Либор, Гереч** (Vizsgálatok hazai elöfordulású glaukonittal. Libor Oszkár, Gerecs Árpád), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 9, 308—313 (венг.; рез. нем.)

Установлено, что венгерские глаукониты обладают катионообменными свойствами. На основании исследования обмена Na^+ на Ca^{2+} делается вывод, что глауконит, стабилизированный силикатом или алюминатом Na, при встряхивании с 0,2 н. $CaCl_2$ проявляет максим. интенсивность ионного обмена, в отличие от нестабилизированного глауконита, который такого же максим. проявления ионообменных свойств достигает лишь при применении 1 н. $CaCl_2$. После нагрева выше 400° ионообменная способность глауконита снижается. Найдено, что в процессе умягчения воды при применении взвешенного слоя глауконита получаются лучшие результаты, чем при неподвижном слое. Резюме авторов

22567. **Диффузия ионов в мембранах. Гаррис** (On the diffusion of ions in membranes. Harris Joseph D.), Bull. Math. Biophys., 1956, **18**, № 3, 255—261 (англ.)

На основе обобщенного представления о мембране как об ограниченном пространстве с неоднородным распределением конц-ий ионов и электрич. потенциала, отделяющем «внутреннее» пространство, занятое р-ром электролита с заданной конц-ией, от «внешнего» — с другой конц-ией, автор формулирует математич. соотношения между 5 параметрами, имеющими значение при эксперим. изучении ионной проницаемости: ионными потоками в обе стороны сквозь мембрану, внутренней и внешней конц-иями электролита и разностью потенциалов между обеими поверхностями мембраны. Автор использует метод Гольдмана (Goldman D. E., J. Gen. Physiol., 1943, **27**, 37—60) и обобщает предложенное им ур-ние для любой геометрич. конфигурации системы. В. Анохин

22568 Д. **Исследование адсорбции электролитов силикагелем с применением радиоактивных индикаторов. Янковская Г. Ф.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН УССР, Киев, 1956

См. также: Поверхн. натяжение, смачивание 23618, 24439. Хроматография 23358, 23360—23363, 23524, 23530, 23533, 23544, 23646, 23647, 24627; 6901—6903Бх, 6906—6915Бх. Ионный обмен 23359, 25529, 25600, 24088—24090; 6899Бх, 6900Бх, 6903Бх. Электрофорез 23365, 23648; 6891Бх, 6894—6897Бх, 6908Бх, 7004Бх, 7005Бх. Пенообразующие в-ва 25636

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

22569. **Фракционирование дезоксирибонуклеиновой кислоты физическими методами. Шутер, Батлер** (Fractionation of deoxyribonucleic acid by physical procedures. Shooter K. V., Butler J. A. V.), Nature, 1956, **177**, № 4518, 1033—1034 (англ.)

Изучен вопрос о влиянии метода выделения ДНК на функции распределения $f(s)$ по седиментационным коэфф. s (РЖХим, 1957, 11414) и показано, что эксперим. $f(s)$ отражают истинную полидисперсность ДНК. Для этого 0,007%-ный р-р ДНК в 0,2 M NaCl ультрацентрифугировался достаточно долго для того, чтобы осели все молекулы с $s \geqslant 20$ ед. Сведберга, и затем определялась $f(s)$ надосадочной жидкости. Максимум $f(s)$ при этом сместился с 19 до 14 ед. Сведберга, и только 4% ЦНК попало в область $s > 20$. Выдерживание надосадочной жидкости в течение суток при 4° не влечет за собой агрегации. Что касается методов выделения, то они влияют на $f(s)$ несистематич. образом, и наблюдающиеся различия $f(s)$ обусловлены в основном частичной деградацией ДНК при хим. обработке исходного нуклеопротеида. Настоящее исследование позволяет выявить методы выделения, при которых эта деградация минимальна. С. Френкель

22570. О точности определения размеров частиц методом кумулятивной седиментации. Донохью (The accuracy of particle size determination by cumulative sedimentation methods. Donoghue J. K.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7**, № 9, 333—336 (англ.)

Некоторые авторы подвергли сомнению точность кумулятивного метода определения размеров частиц на том основании, что при этом методе необходимо дифференцировать седиментационную кривую; резкие, но небольшие разрывы непрерывности этой кривой остаются незамеченными, что приводит к погрешностям. На примере произвольно взятой кривой распределения размеров частиц показано, что дифференцирование седиментационной кривой не приводит к существенным ошибкам, если взвешивание производится через промежутки времени, увеличивающиеся, как члены геометрич. прогрессии с множителем $\leqslant \sqrt{2}$. Для оценки точности самого процесса взвешивания произведен седиментационный анализ проб, состоящих из сферич. стеклянных частиц, и параллельно — счет и обмер этих частиц под микроскопом. Оба способа дали практически совпадающие результаты, и, следовательно, точность метода кумулятивной седиментации достаточна. В. Дунский

22571. Окислительно-восстановительные процессы, протекающие в коллоидных растворах гидроокисей различных металлов под действием ультрафиолетовых лучей. Нанобашвили Е. М., Беручашвили Л. П., Тр. Ин-та химии АН ГрузССР, 1956, **12**, 49—62

Золи гидроокиси железа, полученные гидролизом р-ров $FeCl_3$ и очищенные диализом, при освещении УФ-светом мутнеют и коагулируют. Кислотность и электропроводность золей возрастает. По-видимому, ионы FeO^+, находящиеся на поверхности частиц, реагируют с атомами H, возникающими в интермицеллярной жидкости под действием облучения: $FeO^+ + H + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H^+$. В золях MnO_2 под действием облучения наблюдается повышение электропроводности и pH, а при достаточно длительной экспозиции — коагуляция. Эти изменения связаны с восстановлением ионов MnO_4^- до MnO и MnO_2. В золях гидроокиси хрома происходит окисление Cr^{2+} до Cr^{6+} радикалами OH или молекулами H_2O_2, образующимися при облучении; окраска золей меняется с зеленой на красную. При этом заряд частиц растет, а стабильность не меняется или увеличивается. Белые, с голубоватым оттенком, золи TiO_2 при облучении становятся желтоватыми из-за образования перекиси $TiO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2TiO_4$ на поверхности частиц. Золи гидроокиси алюминия и кремневой к-ты, частицы которых не способны вступать в р-ции окисления-восстановления, существенно не изменяются при УФ-облучении. И. Слоним

22572. Флоккуляция гидрозолей смесями электролитов, содержащими «стабилизирующий» ион. Ватель-Марьон (Sur la floculation des hydrosols par des mélanges d'électrolytes contenant un ion «stabilisant». Watelle-Marion Ginette), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 14, 944—947 (франц.)

При флоккуляции (Ф) гидрозоля смесью электролитов, один из которых содержит ион, способный входить в кристаллич. решетку мицеллы и увеличивать ее электрокинетич. потенциал ψ, кривая Ф состоит из двух ветвей — восходящей и нисходящей. Восходящая ветвь, соответствующая «антагонизму» ионов, связана с адсорбцией иона-стабилизатора. В максимуме кривой заряд мицелл максимален. Автор принимает, что адсорбция иона-стабилизатора описывается ур-нием Фервея, а значение ψ зависит от ионной силы μ по ф-ле Одюбера (Audubert R., C. r. Acad. sci., 1932, **195**, 210), причем Ф происходит при достижении крит. значения ψ. В этих условиях должна существовать линейная зависимость между логарифмом конц-ии стабилизирующего иона в флоккулирующей смеси и $\sqrt{\mu}$. Показано, что такая зависимость действительно соблюдается для восходящей ветви кривой Ф отрицательно заряженного гидрозоля ферроцианида меди смесью $KCl + K_4[Fe(CN)_6]$. Для нисходящей ветви соблюдается условие аддитивности $\Sigma a_i' / a_i \approx 1$, где a_i' и a_i — флоккулирующие активности иона в смеси и индивидуального иона. Аналогичные соотношения, свидетельствующие о применимости ур-ния Фервея и о роли величины ψ при Ф, получены с гидрозолем $Fe(OH)_3$ в присутствии смеси $HCl + KCl$. И. Слоним

22573. Пропускание инфракрасного света в мутных и прозрачных растворах сахара. Бирк-Енсен (Transmission of infra-red light in turbid and clear sugar solutions. Birch-Iensen Ake), Nature, 1956, **178**, № 4530, 428 (англ.)

Измерена оптич. плотность D хорошо профильтрованных окрашенных р-ров сахара (в воде) в интервале длин волн λ 0,7—1,3 μ. Для сравнения применялись неокрашенные р-ры той же конц-ии. Кривые экстинкции окрашенных р-ров имеют размытый минимум вблизи 1,0—1,1 μ, причем в этой области D гораздо меньше, чем для видимого света. Тот же окрашенный р-р, содержащий взвешенные частицы (обусловливающие возникновение мутности), характеризуется кривыми $D(\lambda)$ той же формы, что и ранее, но сдвинутыми в сторону бо́льших D. Таким образом, наличие субмикроскопич. частиц даже в очень темных р-рах сахара можно установить, измеряя пропускание света при $\lambda = 1{,}05$ μ. С. Френкель

22574. Взаимодействие в растворе между комплексными кислотными полисахаридами и ионами металлов. Гринвуд, Матесон (The interaction between complex acidic polysaccharides in solution and metal ions. Greenwood C. T., Matheson N. K.), Chemistry and Industry, 1956, № 37, 988 (англ.)

Изучена седиментация в ультрацентрифуге камеди западноафриканского дерева *Khaya grandifolia* в водн. р-ре. Камедь представляет собой полисахарид, содержащий 47% уроновых к-т. При прибавлении 0,05 M Ca^{2+} или ионов тяжелых металов к р-ру камеди в 0,15 M NaCl образуется быстро оседающий гель и крупные агрегаты. Появление агрегатов с большим мол. весом вызывается, по-видимому, образованием поперечных связей благодаря взаимодействию ионов металлов с карбоксильными группами полиэлектролита. Авторы обращают внимание на необходимость учета следов металлов при определении мол. веса кислотных полисахаридов. И. Слоним

22575. Анализ кривых нейтрализации коллоидных кислот. Часть I. Гупта (An analysis of the neutra-

lisation curves of the coloidal acids. Part I. Gupta S. L.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 8, 587—595 (англ.)

Выведены ур-ния кривых нейтр-ции колл. к-т. Рассчитанные теоретич. кривые близки к эксперим. кривым титрования золей пальмитиновой к-ты, стеариновой к-ты и суспензий глины (РЖХим, 1957, 14991).
И. Слоним

22576. **Вязкость водных растворов бычьего сывороточного альбумина в области pH 4,3—10,5. Танфорд, Баззелл** (The viscosity of aqueous solutions of bovine serum albumin between pH 4,3 and 10,5. Tanford Charles, Buzzell John G.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 2, 225—231 (англ.)

Измерена характеристич. вязкость [η] р-ров бычьего сывороточного альбумина в зависимости от pH (т. е. заряда макромолекулы) и ионной силы μ. В области pH 4,3—10,5 результаты интерпретированы на основе модели компактной, умеренно гидратированной, недеформируемой макромолекулы, форма которой близка к сферической. При 25° в достаточно широком диапазоне pH и μ вблизи изоионной точки ($\sim$pH 5) [η] = = 0,037 (100 *мл/г*), что примерно на 50% больше ожидаемого значения для сферы с 20%-ной гидратацией и приблизительно отвечает теоретич. [η] для вытянутого эллипсоида с той же гидратацией и осевым отношением порядка 3 : 1. С увеличением молекулярного заряда q (т. е. при приближении к указанным пределам pH) наблюдается незначительное увеличение [η] (до 0,039 — 0,041), которое можно объяснить электровязкостным эффектом. Концентрационная зависимость приведенной вязкости, помимо чисто гидродинамич. взаимодействия макромолекул, обусловлена также электростатич. взаимодействием, пропорциональным q^2 и убывающим с увеличением μ.
С. Френкель

22577. **Превращение фибриногена в фибрин. XVIII. Исследование влияния гексаметиленгликоля на термодинамические взаимодействия в растворах фибриногена методом рассеяния света. Касасса** (The conversion of fibrinogen to fibrin. XVIII. Light scattering studies of the effect of hexamethylene glycol on thermodynamic interactions in fibrinogen solutions. Casassa Edward F.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 7, 926—933 (англ.)

Исследовано рассеяние света в р-рах бычьего фибриногена (I) в фосфатном буфере + NaCl, pH 6,2, с ионной силой 0,45. При добавлении к р-рителю 0,5 моля гексаметиленгликоля (II) на 1 *л* наблюдается кажущееся повышение мол. веса I (392 000) примерно на 7%, обусловленное связыванием (в термодинамич. смысле слова) II или других компонентов р-рителя макромолекулами белка; наряду с этим наблюдается увеличение 2-го вириального коэфф. B_2 и длины макромолекул (на 12%; исходная длина, в предположении жесткой цилиндрич. конфигурации равна 590 А), очевидно, за счет набухания. Эксперим. значение B_2 в присутствии II совпадает с вычисленным для непроницаемых молекул того же размера, что I. При pH 9,5 в глициновом буфере + NaCl, даже в отсутствие тромбина, I претерпевает агрегацию, по крайней мере частично обратимую при добавлении II или разбавлении. Влияние II на термодинамич. взаимодействие макромолекул в р-рах I носит тот же характер, что и известное ингибирующее действие II на полимеризацию I в присутствии тромбина. Очевидно, в обоих случаях связывание II за счет водородных мостиков между его гидроксилами и некоторыми группами I препятствует образованию межмолекулярных водородных связей между молекулами I.
С. Френкель

22578. **Равновесный диализ растворов мыл и детергентов. Клевенс, Карр** (Equilibrium dialysis of soap and detergent solutions. Klevens H. B., Carr C. W.), J. Phys. Chem., 1956 60, № 9, 1245—1249 (англ.)

При диализе водн. р-ров перфторгексановой и перфтороктановой к-т, дигексилсульфосукцината и додецилсульфата Na, додециламмонийхлорида, *н*-октил- и *н*-децилбензилсульфоната Na, додеканоата Na, тетрадеканоата K и гликохолата Na через целлофановые мембраны (М) в конечном счете всегда устанавливается одинаковая конц-ия поверхностноактивных в-в по обе стороны М. Время установления равновесия t при 37° $\leqslant$2 час.; если исходная конц-ия ниже крит. конц-ии мицеллообразования c(кр) при конц-ии 10 c(кр)t возрастает до 50—250 час. Солюбилизованные углеводороды мало влияют на t; спирты и амины с длинной цепью увеличивают t. В присутствии электролитов t сильно возрастает; в 0,5-1,0 н. KCl равновесие не устанавливается в течение 90—100 суток, однако и в этом случае наблюдается постепенное приближение к равновесию. Опытами по диффузии ряда белков показано, что поры целлофановых М доступны для агрегатов с мол. в. до 15—25 000. Приготовлен ряд коллодиевых М с различными диаметрами пор, и показано, что метод равновесного диализа может быть применен для определения c(кр.) (РЖХим, 1955, 20923) только в том случае, если известно, что размер мицелл значительно больше размера пор М.
И. Слоним

22579. **О некоторых различиях между солюбилизацией в растворах солей желчных кислот и кислот с парафиновыми цепями. Эквалль, Стен, Норман** (Some differences between solubilization in bile salt and paraffin chain salt solutions. Ekwall Per, Sten Armas, Norman Arne), Acta chem. scand., 1956, 10, № 4, 681—683 (англ.)

Рассмотрены различия в солюбилизирующей способности (СС) р-ров солей желчных к-т (I) и к-т с парафиновыми цепями — жирных к-т и алкилсульфокислот (II). В р-рах I солюбилизация углеводородов и дифильных соединений (спиртов, к-т) возникает при одной и той же конц-ии; в р-рах II — при значительно отличающихся конц-иях. В р-рах I спирты солюбилизируются до насыщения мицелл, после чего избыток спирта выделяется в свободном виде; в р-рах II этот избыток образует комплексы из спирта, II и воды. При этом добавки спирта не изменяют электропроводности р-ров I и заметно влияют на электропроводность р-ров II. Показано также, что спирты и к-ты, повышая растворимость *n*-ксилола в р-рах K-миристата, вместе с тем понижают ее в р-рах Na-холата и Na-тауродезоксихолата. Кроме того, установлено, что СС I столь велика (составляя, напр., 2 моля нониловой к-ты или 5 молей капроновой к-ты на 1 моль таурохолата в 0,1 *M* р-ре), что при солюбилизации в этих случаях следует предположить образование смешанных мицелл с совершенно новыми свойствами. Причина указанных различий в СС I и II, по мнению авторов, заключается в различной локализации солюбилизируемых молекул в объеме мицелл и в различном характере взаимодействия этих молекул и солюбилизатора.
А. Таубман

22580. **Диффузия некоторых ассоциативных коллоидов и солюбилизированных веществ в воде. Брадни, Сондерс** (The diffusion in water of some association colloids and solubilised materials. Brudney N., Saunders L.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2978—2982 (англ.)

Исследована ранее использованным методом (РЖХим, 1954, 17879) диффузия холата Na (I) и деканоата K (II) в воде, а также диффузия лецитина, децилового и додецилового спирта в р-рах додецилсульфата Na (III). Показано, что в р-рах I коэфф. диф-

фузии D сохраняет постоянное значение до конц-ии $c \sim 15$ *моль/л*, после чего с увеличением c начинает уменьшаться. Это вызвано тем, что при указанной конц-ии в р-ре начинается образование малоустойчивых агрегатов, содержащих небольшое число ионов и отличных от истинных мицелл, возникающих только при $c \sim 40$—44 *моль/л*. Этот результат подтверждает представления Эквалла (РЖХим, 1955, 45622) о существовании, помимо крит. конц-ии мицеллообразования (c(кр)), других граничных конц-ий, при которых свойства р-ров изменяются скачком вследствие агрегирования ионов. Аналогично изменение величины D, но значительно более слабое, наблюдается и в р-рах II при $c = 25$ и 55 *ммоль/л*, отличных от $c(\text{кр}) = 97$ *ммоль/л*. Введение в р-р III (50 *ммоль/л*) спиртов и лецитина очень слабо влияет на величину D, указывая на то, что они солюбилизируются в мицеллах III и практически не изменяют их размера. А. Таубман

22581. Механизм застудневания желатины. Влияние некоторых электролитов на температуру плавления гелей желатины и химически модифицированных желатин. Белло, Риз, Виноград (Mechanism of gelation of gelatin. Influence of certain electrolytes on the melting points of gels of gelatin and chemically modified gelatins. Bello Jake, Riese Helene C. A., Vinograd Jerome R.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1299—1306 (англ.)

Na-соли HF, метансульфоновой, малеиновой, янтарной и фумаровой к-т повышают т-ру плавления (t) гелей желатины (I). С ростом длины углеводородной цепи солей моно- и дикарбоновых к-т наблюдается рост, а затем уменьшение t. Соли с анионами Cl^-, Br^-, J^-, NO_3^-, CNS^- и соли галоидзамещенных органич. к-т понижают t. На эффективность действия электролитов, понижающих t, влияет поляризуемость и структура аниона. В ряду галоидированных к-т понижение t тем больше, чем выше атомный номер галоида и число атомов галоида в молекуле. С ростом конц-ии от 0,1 до 1,0 M понижение t пропорционально конц-ии электролита. Дийодсалицилат Li наиболее эффективный из всех изученных электролитов. В-ва, понижающие t, увеличивают денатурацию белков, а в-ва, повышающие t, защищают белки от денатурации. Обнаружена также корреляция между изменением t и pH 5%-ных р-ров I. Опыты с химически модифицированной I (с ацетилированными аминогруппами, с нитрированными гуанидиновыми группами, с сульфированными и ацетилированными OH-группами и с этерифицированными COOH-группами) показывают, что эти группы не играют значительной роли в процессах, приводящих к изменению t. Исключение составляет лишь повышение t в присутствии малых конц-ии $FeCl_3$, вызываемое образованием внутри- и межмолекулярных связей координацией Fe^{3+} с COOH-группами. Во всех остальных случаях действие электролитов объясняется, по-видимому, взаимодействием ионов с пептидными связями молекул I. Ионы, разрывающие пептидные водородные связи между молекулами, понижают t; анионы, защищающие сегменты I от денатурации водой и способствующие образованию поперечных мостиков по месту пептидных связей, повышают t. И. Слоним

22582. Газопроницаемость мембран при одновременной диффузии и конвекции. Фриш (Gas permeation through membranes due to simultaneous diffusion and convection. Frisch H. L.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1177—1181 (англ.)

Излагается теория переноса газа, под влиянием градиента давлений, через мембраны (М) по диффузионному механизму (миграция газа, растворенного в материале М), характерному для М из высокополимерных в-в и по конвекционному механизму (движение газа через микропоры и трещины). Теория одновременного действия обоих механизмов значительно облегчается при допущении, что газ, растворенный в М, находится в равновесии с газом в порах. Теория позволяет вычислять, на основе данных о скоростях переноса газа при разных градиентах давлений, не только коэфф. диффузии, но и растворимость газа, скорость конвекции и ряд других параметров, характеризующих процесс, и сделать выводы о степени пористости, а отсюда и о структуре М. Произведена оценка величин поправки для случая отсутствия равновесия между газом, растворенным и находящимся в порах. Выводится выражение для температурной зависимости скорости конвекции и дается оценка ее влияния на величину коэфф. газопроницаемости. В. Анохин

22583. Скольжение жидкостей и дисперсных систем по твердым поверхностям. Толстой Д. М., Сб., посвящ. памяти акад. П. П. Лазарева. М., АН СССР, 1956, 159—221

Приведены новые эксперим. данные по пристенному скольжению (ПС) водн. пасты глины и паст. Al_2O_3, церезина и парафина в вазелиновом масле по оптически плоским поверхностям стекла и нержавеющей стали. Изучено также влияние на ПС поверхностноактивных в-в (жирные к-ты и спирты). Рассмотрены 2 типа ПС: граничное, локализованное в пристенном слое дисперсионной среды, и размытое, наблюдаемое при достаточно больших скоростях скольжения v, когда область повышенного градиента v распространяется на прилегающие объемные слои. Показано, что во всех системах зависимость касательного напряжения в пристенном слое τ от нормального напряжения σ подчиняется линейному 2-членному закону трения Дерягина. По характеру зависимости τ от σ и от v исследованные системы могут быть разделены на 3 группы: а) τ зависит только от v, б) τ зависит только от σ и в) τ зависит и от σ и от v. Получено общее ур-ние зависимости $\tau = f(\sigma, v)$, которое позволило обосновать эту классификацию дисперсных систем и привело к выводу, что статич. сдвиговая прочность и кинетич. предел текучести тонких прослоек дисперсионной среды не только в пристенном слое, но и в объеме системы имеют фрикционное происхождение, т. е. объясняются статич. или, соответственно, кинетич. трением при режиме граничной смазки. Гидрофобизация подкладки поверхностноактивными в-вами снижает сопротивление ПС водн. систем при малых v, что вызывается облегчением скольжения воды по поверхности метильных групп углеводородных цепей, и повышает его при больших v; эта инверсия объясняется снижением кинетич. расклинивающего действия воды. В углеводородных средах поверхностноактивные добавки во всех случаях повышают сопротивление ПС. А. Таубман

22584. Экспериментальный закон затухания дифрагированного света после выключения ультразвуковых волн в жидкостях. Поррека (Experimental decay law of the diffracted light remaining in the liquids at the stopping of the ultrasonic waves. Porreca F.), Nuovo cimento, 1956, **4**, № 4, 679—687 (англ.; рез. итал.)

Как показано ранее (РЖХим, 1956, 57749), диффракционная решетка, образующаяся в суспензиях (С) под действием ультразвука (УЗ), сохраняется еще некоторое время после прекращения действия УЗ. С помощью установки, включающей источник света, модулированного низкой частотой, фотоумножитель, усилитель и осциллограф, изучено изменение со временем t интенсивности диффрагированного света I. В воде решетка образуется и исчезает мгновенно, и I сразу спадает до 0 после выключения УЗ. В водн. С

I постепенно, в течение нескольких секунд, достигает максим. величины. После прекращения действия УЗ *I* мгновенно уменьшается до некоторой величины I_0, а затем спадает по экспоненциальному закону $I = I_0 \exp(-t/\tau)$. Величина τ пропорциональна конц-ии С *c*. Отношение τ/c для водн. С крахмала, $BaSO_4$, Fe_2O_3 равно соответственно 20 ± 2; 3,3 ± 1; 2,5 ± 1 *сек л г*$^{-1}$; эта величина может служить мерой электрич. взаимодействия между частицами С и диполями жидкости. И. Слоним

22585. Высокодисперсные твердые вещества как эмульгаторы. Часть II. Эмульсии, стабилизированные основными солями металлов. Мукерджи, Сривастава (Finely divided solids as emulsifiers. Part II. Emulsion stabilised by basic salts of metals. Mukerjee L. N., Srivastava S. N.), Kolloid-Z., 1956, **149**, № 1, 35—38 (англ.; рез. нем.)

Путем встряхивания и последующей гомогенизации приготовлено значительное число эмульсий (Э) керосина в воде, стабилизованных основными солями различных металлов (в качестве примера приводятся основные сульфаты и карбонаты Cu, Zn, Ni, Co, Cd, основные сульфаты Fe^{2+}, F^{3+}, Al, основные карбонаты Mg и Be). Исследовано распределение капель по размерам непосредственно после приготовления и через различные промежутки времени (до 30 дней). Отмечалось также кол-во выделившейся непрерывной фазы. Подобно водн. окислам и гидроокисям, эмульгирующее действие которых исследовано в части I (РЖХим, 1956, 77811), изученные соли позволяли получить сравнительно грубые Э, обладавшие, однако, довольно высокой стабильностью (некоторые из них не разрушались в течение 6 месяцев). Колич. сопоставление эмульгирующего действия различных агентов затруднено наличием двух различных типов разрушения Э: у одних вскоре отделялась непрерывная фаза без заметного уменьшения степени дисперсности капель, тогда как у других капли постепенно увеличивались без появления непрерывной фазы. Основные сульфаты (особенно Fe, Co, Ni, Al и Cd) безусловно являются более эффективными эмульгаторами, чем соответствующие основные карбонаты. Отмечается важная роль природы масла: оливковое масло, напр., в присутствии основных карбонатов Cu, Cd и Mg дает Э типа в/м, быстро разрушающуюся. Образование обратной Э в данном случае приписано возникновению олеатов в результате р-ции следов олеиновой к-ты, содержащихся в масле, с карбонатами. И. Влодавец

22586. Предупреждение пенообразования. VII. Влияние пеногасителей на поверхностно-пластичные растворы. Росс, Батлер (The inhibition of foaming. VII. Effects of antifoaming agents on surface-plastic solutions. Ross Sydney, Butler J. N.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1255—1258 (англ.)

С помощью поверхностного вискозиметра с торзионным маятником измерена кажущаяся поверхностная вязкость, характеризуемая логарифмич. инкрементом затухания *d*, р-ров лаурилсульфата Na (**I**) и яичного альбумина (**II**). Вязкость свежеобразованной поверхности р-ра **I** растет со временем; после 10-дневного старения р-ра рост вязкости замедляется. При уменьшении pH р-ра **I** от 7 до 2,45 начальное значение *d* уменьшается, а равновесное несколько возрастает; дальнейшее прибавление к р-ру H_2SO_4 до pH 1,8—1,6 сильно замедляет образование пластичного слоя (ПС) на поверхности. При подщелачивании р-ра **I** *d* почти не меняется до pH 11,85, а затем поверхностная пластичность полностью исчезает. Влияние pH на пластичность указывает на гидролиз в поверхностном слое р-ра **I**: $C_{12}H_{25}SO_4^- + H_2O = C_{12}H_{25}OH + HSO_4^-$. При добавлении к р-ру **I** пеногасителей: 2-этилгексанола, метилизобутилкарбинола или трибутилфталата, образование ПС на свежей поверхности происходит не сразу, а через 1—100 мин. и более. Конц-ии добавок, задерживающие образование ПС, примерно соответствуют конц-иям, используемым для предупреждения вспенивания. Спан 20 (монолаурат сорбината), являющийся эффективным пеногасителем для р-ров **II**, полностью предотвращает образование ПС на поверхности р-ра. Авторы считают, что задержка в образовании ПС объясняет пеногасящее действие, однако этот механизм не является единственно возможным. Часть VI см. РЖХим, 1955, 13738. И. Слоним

22587. Теория зарядки субмикроскопических частиц в ионизированном электрическом поле; скорость осаждения заряженных частиц. Коше (Théorie de la charge des particules submicroniques dans les champs électriques ionisés; vitesse de précipitation de ces particules. Cochet Robert), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 3, 243—246 (франц.)

Выводится выражение (1) для скорости зарядки ионным током сферич. частицы, находящейся в равномерном электрич. поле напряженностью *E*; при этом принимается, что на частице осаждаются все ионы, находящиеся внутри охватывающей частицу силовой трубки, миним. расстояние которой от частицы равно средней длине свободного пути газовых ионов *l*: $dn/dt = NK\pi(\alpha Ea^2 - ne)^2/\alpha Ea^2$ (1), где $\alpha = (1 + l/a)^2 + 2(\varepsilon - \varepsilon')/[(\varepsilon + 2\varepsilon')(1 + l/a)]$, *n* — число элементарных зарядов на частице, *N* — число ионов одного знака в 1 *см*^{3}, *K* — подвижность ионов, *a* — радиус частицы, ε и ε' — диэлектрич. проницаемости частицы и газообразной среды. При $l \to 0$ выражение (1) переходит в известную ф-лу Потенье. Выведена также ф-ла для скорости движения заряженных частиц в электрич. поле. Н. Фукс

22588. О гидратации дыма $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и $CdCl_2$. Судзуки (Über Hydratation des Rauches von $AlCl_3$, $ZnCl_2$ und $CdCl_2$. Suzuki Sho), Kolloid—Z., 1956, **149**, № 1, 38—39 (нем.)

Частицы аэрозолей $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и $CdCl_2$ улавливались на тонкой сетке и исследовались под электронным микроскопом. Игольчатые частицы $AlCl_3$ на воздухе быстро превращались в сферич. (гидрат $AlCl_3$). То же происходило и с частицами $ZnCl_2$, но несколько медленнее. Тонкие пластинчатые кристаллы $CdCl_2$ превращались в шарики в течение ~2 час. при влажности воздуха 60%. В. Дунский

22589 Д. Коллоидные явления в глинистых буровых растворах. Тома (Facteurs colloïdaux dans les boues de forage. Thomas Albert. Thèse doct. chim., Fac. sci. Univ. Toulouse. Toulouse, Impr. régionale, 1956), Bibliogr. France, 1956, **145**, № 26, 607 (франц.)

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных соединений* и рефераты: Структурно-механич. св-ва 23649. Размеры и строение мицелл 7010 Бх. Коагуляция и седиментация 25546, 25547. Аэрозоли 23650—23652, 23664, 25631.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

22590. О новом методе извлечения галлия. Бретек (Sur un nouveau procédé d'extraction du gallium. Bretèque Pierre de la), C. r. Acad, sci., 1956, **243**, № 14, 958—961 (франц.)

При извлечении Al_2O_3 из Ga-содержащего боксита жидкая фаза постепенно обогащается галлием. Для извлечения Ga из р-ров последние подвергают электролизу с Hg-катодом и Ni-анодом; плотность тока на катоде 0,5 *а/дм²*, напряжение на клеммах $\sim$4 *в*, потенциал катода $\geqslant$1,9 *в* по отношению к H-электроду, т-ра $\sim$50°, анодное и катодное пространства разделены диафрагмой. В этих условиях выход Ga по току составляет $\sim$5%. Автор считает, что выделившийся Ga находится не в виде амальгамы, а в виде суспензии, содержащей до 1 вес. % Ga. Отмечено, что метод пригоден для промышленного использования.

Н. Полянский

22591. О получении чистой окиси иттрия. Фишер, Ниман (Über die Gewinnung von reinem Yttriumoxyd. Fischer Werner, Niemann Karl Ernst), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1—6, 96—110 (нем.)

Для получения чистой Y_2O_3 из исходного препарата, содержащего 97,1 вес. % Y_2O_3, нитраты редкоземельных элементов распределялись между *н*-пентаноном и насыщ. водн. р-ром $LiNO_3$, после чего степень чистоты препарата повышалась до 99,5%; из полученных при этом 5 фракций 1-я не содержала элементов от Dy до Lu, а 5-я — Gd. Затем в трех последних фракциях проводилось дробное осаждение гидроокисей до получения осадков, не содержащих Er и Yb. В маточных р-рах и 1-й и 2-й фракций осаждались карбонаты до получения осадков, свободных от Gd и Dy. При этом чистота препарата возрастала до 99,8%. После дальнейшей очистки хроматографич. методом на γ-Al_2O_3 был получен продукт, содержащий 99,998% Y_2O_3 и имеющий магнитную восприимчивость $\chi_g = -0{,}197 \cdot 10^{-6}$ при 21 и —183°.

Н. Чудинова

22592. Новое в области применения лантанидов и иттрия. Каллоу (Modern development of the lanthanons and yttrium. Callow R. J.), Chem. Prod., 1956, 19, № 10, 393—397 (англ.)

Обзор. В. Штерн

22593. О разделении редкоземельных элементов фракционированным осаждением их карбонатов. Фишер, Мюллер, Ниман (Über die Trennung der Seltenen Erden durch fraktionierte Fällung ihrer Carbonate. Fischer Werner, Müller Jürgen, Niemann Karl Ernst), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **282**, № 1—6, 63—79 (нем.)

Описан метод отделения Y от смеси редкоземельных элементов (РЗЭ). Разделение проводилось по обычной схеме дробной кристаллизации. Осаждение отдельных фракций производилось следующим образом: охлажд. до 0° р-р нитратов РЗЭ насыщали CO_2 и добавляли кристаллич. NH_4HCO_3 в кол-ве, достаточном для осаждения 50 мол. % РЗЭ. Р-р перемешивали 3 дня, затем 1 день пропускали только CO_2, после чего осадок отфильтровывали и растворяли в HNO_3. Найдено, что в этих условиях растворимость карбонатов РЗЭ увеличивается в ряду Pr, Nd, Sm, La, Gd,..., Lu, Y. Таким методом, путем 10-ступенчатого фракционированного осаждения, из смеси, содержавшей 72 мол. % Y_2O_3, получен препарат Y_2O_3 с чистотой 98 мол. % с выходом 80%.

Е. Черноротов

22594. О новом методе получения металлического самария. Янделли (Su un nuovo metodo di preparazione del samario metallico. Iandelli Aldo), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. fis., mat. e natur., 1955, **18**, № 6, 644—647 (итал.)

Смесь 1,2 *г* Al + 20 *г* Sm_2O_3 нагревали 15—20 мин. в вакууме в тигле при 1550° и перегоняли при той же т-ре 1 час. Получали 3,5—4 *г* Sm чистотой 99,2—99,4%. При большем содержании Al в исходной смеси продукт перегонки оказывается более загрязненным. В этом случае рентгенографически обнаружено в продукте соединение $SmAl_2$ с куб. решеткой, изоморфное $LaAl_2$ и $CeAl_2$. Повышение т-ры также увеличивает содержание Al в продукте перегонки.

Б. Каплан

22595. Исследование разделения редкоземельных элементов катионообменной смолой. Влияние типа разделяемых солей и скорости введения растворов солей в слой катионообменника. Мацца, Готелли (Studi sulla separazione delle terre rare mediante resine scambiatrici di cationi. Influenza del tipo di sale introdotto e della velocità di introduzione. Mazza Luigi, Gotelli Natale Ernesto), Ann. chimica, 1955, **45**, № 9—10, 781—796 (итал.)

Опыты по разделению солей Sm и Nd были проведены в колонке с катионитом амберлит в H+-форме. Элюентом служил 1%-ный р-р лимонной к-ты с добавкой 0,4 фенола и р-ра NH_3 до pH 3,85; скорость пропускания элюента составляла 100 *мл/час*. Р-ры хлоридов или цитратов Sm и Nd вводили в колонку смолы быстро (в течение 1 часа) или медленно (10 час). Кривая элюирования при медленном введении $SmCl_3$ была более пологой, чем при быстром введении; в случае цитрата Sm наблюдалось обратное явление. Наилучшие условия разделения имели место при медленном введении разделяемых солей в виде цитратов.

К. Герцфельд

22596. Количественное разделение цериевых земель ионообменным методом и значение pH элюента. Холлек, Хартингер (Quantitative Trennung von Cerit-Erden und pH-Wert des Elutionsmittels beim Ionenaustauscherverfahren. Holleck L., Hartinger L.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 12, 411—412 (нем.)

Как было показано авторами ранее (РЖХим, 1956, 54164), при разделении цериевых земель ионообменным методом на катионообменнике нальцит HCR в NH_4-форме лучшим элюентом является нитрилотриуксусная к-та (I). Это связано со способностью I образовывать 2 комплекса с редкоземельным элементом при разных значениях pH. Лучшее разделение двух элементов достигается, когда pH элюента лежит между значениями pH, соответствующими устойчивости двух комплексов; в этом случае элюируется элемент с большим порядковым номером, а более легкий движется в колонне медленно. При загрузке 500 *мг* смеси цериевых земель количественно выделены чистые La, Pr, Nd и Sm; элюентом служили р-ры I с pH 4,20; 3,80; 3,75 и 3,50 (начиная с меньших pH).

И. Слоним

22597. Положение иттрия при разделении иттриевых земель ионообменным методом с нитрилотриуксусной кислотой в качестве элюента. Холлек, Хартингер (Stellung des Yttriums bei der Austauschertrennung von Ytter-Erden mit Nitrilotriessigsäure als Elutionsmittel. Holleck L., Hartinger L.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 12, 412 (нем.)

При разделении редких земель ионообменным методом (см. пред. реф.) иттриевые земли элюируются

нитрилотриуксусной к-той при значениях pH, меньших, чем цериевые земли. Показано, что при разделении смеси, содержащей иттриевые и цериевые земли, положение Y сдвинуто в сторону элементов с меньшим номером, и Y элюируется между Gd и Eu.
И. Слоним

22598. Очистка теллура и сурьмы. Васенин Ф. И., Физ. металлов и металловедение, 1956, 3, № 2, 360—362

Для очистки теллура и сурьмы сконструирован прибор для дистилляции в вакууме с ретортой-дефлегматором из прозрачного кварцевого стекла. Возгон теллура при давл. $5 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. начинается ниже 500° и заканчивается при 600°. Для перегнанного теллура коэфф. термо-э. д. с. > 500 *мкв/град*, электропроводность 2—4 $ом^{-1}$ $см^{-1}$, хим. анализ показывает следы Cu, Pb, Se и полное отсутствие полуторных окислов. Дистилляция сурьмы начинается при $6 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. и 600° и заканчивается при $5 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. и 800°. После очистки сурьмы марки СУ-О получены препараты с содержанием Ag < 0,001%, Fe < 0,0001% и Cu < 0,001%. Перегонка навески 500 *г* теллура продолжается 1 час, сурьмы — 2 часа.
И. Слоним

22599. «β-Вольфрам» как продукт восстановления WO_3. Маннелла Хауген (β-Tungsten as a product of oxide reduction. Mannella G., Hougen J. O.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 8, 1148—1149 (англ.)

Исследовалось восстановление водородом WO_3 в виде шариков диам. ~ 0,3—0,75 *см* при т-рах < 600°. Степень восстановления шариков, помещавшихся по окончании процесса в запаянные сосуды, с He определялась по их потере в весе. Восстановлением шариков диам. ~ 0,3 *см* при 475° в течение 43,5; 36 и 21,6 сек. получен гомог. продукт. Степень восстановления WO_3 составляла, по полученным данным, 102,1; 99,3 и 103,6% соответственно. Рентгенограммы полученных образцов соответствуют β-W.
Д. Трифонов

22600. Отделение плутония экстракцией теноилтрифторацетоном (TTA). Канингхейм, Майлс (The separation of plutonium by extraction with thenoyltrifluoracetone (TTA). Cuninghame J. G., Miles G. L.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 3, № 1, 54—63 (англ.)

На основании обсуждения литературных данных, авторы приходят к выводу, что для создания оптимальных условий экстракции плутония TTA необходимо до экстракции переводить весь Pu в р-ре в Pu (4+) и проводить процесс экстракции до начала диспропорционирования. Для перевода всех степеней окисления Pu в Pu(4+) рекомендуется восстановление до Pu(3+) гидразином с последующим окислением до Pu(4+) нитритом. В качестве р-рителя для TTA наиболее пригодны C_6H_6 и CCl_4 (приведены значения коэфф. распределения *K* в C_6H_6, CCl_4, $CHCl_3$, $C_2H_2Cl_4$, $C_6H_3Cl_3$ и C_2HCl_3). Изучено влияние времени смешения, конц-ий TTA и HNO_3 на экстракцию Pu. Установлено, что *K* возрастает с ростом конц-ии TTA и мало зависит от времени смешения. Для реэкстракции Pu рекомендуется восстановление Pu(4+) до Pu (3+) гидроксиламином или гидразином. Приведены значения констант равновесия р-ций экстракции Pu(4+) при использовании различных р-рителей.
С. Шубина

22601. Химия трансурановых элементов. Эмелеус, Маддок (Die Chemie der Transurane. Emeléus H. J., Maddock A. G.), Österr. Chem. Ztg, 1956, 57, Обзор. Библ. 15 назв.
Н. Полянский

22602. Получение H_2O_2 с помощью окислительно-восстановительных смол. Манекке (Darstellung von H_2O_2 mit Hilfe von Redoxharzen. Manecke G.), Angew. Chem., 1956, 68, № 17-18, 582 (нем.)

Установлено, что при удалении кислорода из р-ров с помощью окислительно-восстановительной гидрохинонфенолформальдегидной смолы (РЖХим, 1956, 22142) в р-ре образуется значительное кол-во H_2O_2. Выход H_2O_2 увеличивается при добавлении стабилизатора (0,1%-ного р-ра метафосфата Na) и пропускании через р-р O_2. Полученный р-р H_2O_2 не содержит никаких примесей, кроме стабилизатора.
И. Слоним

22603. Об оксимонохлорацетате бериллия. Новоселова А. В., Семененко К. Н., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 5, 887—889

$Be_4O(CH_2ClCOO)_6$ (I) можно получить р-цией между безводн. $BeCl_2$ и р-ром $CH_2ClCOOH$ (II) в $CHCl_3$ или сплавлением $Be_4O(CH_3COO)_6$ (III) с II. I, перекристаллизованный из $CHCl_3$, плавится при 195±2°, хорошо растворяется в большинстве органич. р-рителей и значительно легче разлагается водой, чем III или $Be_4O(C_2H_5COO)_6$ (IV). В отличие от IV, I, в результате внутримолекулярной перегруппировки, испытывает при хранении сильное изменение свойств. Состарившийся I не растворяется в органич. р-рителях, а при нагревании до 250—300° лишь размягчается с разложением. Однако структура кристаллич. решетки I при его старении практически не изменяется. Полученный по 2-му способу, I взаимодействует с растворенной II с образованием в-в промежуточного состава между нормальной солью и оксисолью, которые авторы рассматривают как молекулярные соединения, по свойствам промежуточные между I и $Be(CH_2ClCOO)_2$. В $CHCl_3$ эти в-ва нерастворимы. На кривой нагревания свежеприготовленного I наблюдается экзотермич. эффект при 140°, не обнаруживаемый при охлаждении и не сопровождающийся изменением рентгенограммы. Аналогичный эффект при 86° обнаружен при нагревании IV. В отличие от IV, I при нагревании выше точки плавления не возгоняется, а испытывает пиролиз, конечным продуктом которого является BeO. Сравнительно малую устойчивость I авторы связывают с большей силой II по сравнению с жирными к-тами. Параметры *a*, *b*, *c* и α, β и γ гранецентрированной триклинной решетки I соответственно равны 17,00, 10,81, 7,48 кX и 80,90 и 76°. Соответствующие параметры IV равны 16, 00, 9, 76, 9, 15 кX и 90, 116 и 90°.
Н. Полянский

22604. Получение и свойства дигидрата монофторофосфата кальция. Роули, Стакки (Preparation and properties of calcium monofluorophosphate dihydrate. Rowley H. H., Stuckey John E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4262—4263 (англ.)

$CaPO_3F \cdot 2H_2O$ (I) выделяется в виде кристаллич. осадка при добавлении по каплям р-ра $CaCl_2$ к р-ру Na_2PO_3F; выход I 90%. Растворимость I в воде при 5, 17, 27, 37, 48 и 58° равна соответственно 0,486; 0,476; 0,417; 0,390; 0,438 и 0,486 *г* в 100 *мл* (все данные с точностью ±0,006). I практически нерастворим в 95%-ном C_2H_5OH, CCl_4, $CHCl_3$, 1,4-диоксане, тетрагидрофуране, этилацетате, фурфуроле, пиридине, тиофене, этиленгликоле, $HOCH_2CH_2OC_2H_5$ и CS_2. I кристаллизуется в моноклинной сингонии, погасание прямое и косое (33—37°), кристаллы образуют двойники. I не обезвоживается при кипячении с C_6H_6, разлагается при нагревании при атмосферном давлении до 100—500°. В течение 5 час. в вакууме над P_2O_5 при 65° I дегидратируется до $CaPO_3F \cdot 0,5H_2O$ (II), кристаллы которого псевдоморфны I. При 20° и относительной влажности 15% II гидратируется до $CaPO_3F \cdot H_2O$. Исследование подтвердило значительное сходство свойств I и гипса.
И. Рысс

22605. Получение кристаллического сульфида кадмия. Глистенко Н. И., Бокарева В. В., Тр. Воронежск. ун-та, 1956, **42**, № 2, 33—34

Кристаллический CdS получен взаимодействием труднорастворимых тартрата или карбоната Cd с р-ром H_2S. Образующиеся кристаллы имеют внешнюю форму исходных соединений Cd. При конц-ии H_2S, равной 0,11 н., тартрат Cd за 4 часа на 99,48% переходит в CdS. С понижением конц-ии H_2S скорость превращения в CdS уменьшается. Н. Полянский

22606. О цеолитическом германате с однозарядными катионами. Витман, Новотный (Über zeolithische Germanate mit einwertigen Kationen. Wittmann A., Nowotny H.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 5, 654—661 (нем.)

Сплавлением смеси $1Tl_2O + 1GeO_2$, экстракцией водой и высушиванием при 60° выпадающего продукта гидролиза получен мелкокристаллич. порошок состава $Tl_3HGe_7O_{16} \cdot 4H_2O$ (I). Порошкограмма показывает полную изотипичность I с полученными ранее (РЖХим, 1956, 57341) германатами щел. металлов, особенно Cs. Параметр решетки I *a* 7,68А, ρ=ρ [рент] = 5,29. I обладает катионообменными свойствами: в 25%-ном р-ре NH_3 обменивает Tl^+ на NH_4^+. Описанный ранее (РЖХим, 1955, 16118) «пентагерманат» Tl в действительности имеет состав **I.** Обменом NH_4^+ на Ag^+ в 1 н. $AgNO_3$ из аммониевого соединения получен $Ag_3HGe_7O_{16} \cdot 4H_2O$, изотипичный с **I,** *a* 7,65 А. На кривых дифференциального термич. анализа германатов имеются минимумы при ~ 200°, соответствующие потере гидратной воды, и при ~ 300°, связанные с разрушением цеолитной структуры. При 550—660° идет экзотермич. р-ция образования $M_2Ge_4O_9$. Авторы считают, что в водн. р-рах германатов имеются не ионы $[Ge_5O_{11}]^{2-}$, а комплексы $[HGe_7O_{16}]^{3-}$. И. Слоним

22607. Синтез гидроксиламина. Бенсон, Кэрнэ, Уитман (Synthesis of hydroxylamine. Benson Richard E., Cairns Theodore L., Whitman Gerald M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 17, 4202—4205 (англ.)

Изучено получение NH_2OH каталитич. гидрированием NO в солянокислом р-ре. Смесь $NO + H_2$ пропускали в 10%-ную HCl, содержащую взвесь платинированного угля. Предварительно активировали катализатор, пропуская H_2 в течение 15 мин. при 35—50°, а затем вели р-цию при 0°—5°. Такие же результаты получаются, если начать процесс при комнатной т-ре, а через 30 мин., когда т-ра начнет повышаться, охладить до 0°—5° и продолжать процесс на холоду. Выход NH_2OH при pH 2,25 и отношении $NO : H_2 = 1 : 2—1 : 3$ достигает 67—73% при 73—77%-ном превращении NO; образуется 5—10% NH_3, некоторое кол-во N_2 и N_2O. После испарения отфильтрованного р-ра получают 95%-ный $NH_2OH \cdot HCl$, содержащий лишь примесь NH_4Cl. Увеличение pH реакционной среды уменьшает выход, так как образующийся NH_2OH восстанавливается водородом и реагирует с NO. Чтобы избежать вторичной р-ции NH_2OH с NO, необходим также избыток H_2; при уменьшении отношения $NO : H_2$ до 1 : 1,5 выход падает до 11%. Примесь N_2 или N_2O к NO не влияет на ход р-ции. При 3,5 *атм* выход составлял 60—79%. Pt-катализатор заметно не теряет активности при работе в течение недели. С Pd-катализатором выход составляет лишь 18%. И. Слоним

22608. Свойства и получение гексафторида урана. Малатеста, Сезини (Proprietà e preparazione dell'esafluoruro di uranio. Malatesta L., Sesini R.), Energia nucleare, 1956, **3**, № 4, 287—293 (итал.; рез. англ.)

Описана установка для получения UF_6 действием F_2 на UF_4. Полученный UF_6 полностью очищается от примесей HF перегонкой под вакуумом при низкой т-ре. В. Штерн

22609. О получении и некоторых свойствах хлорилфторида ClO_2F. Сикр, Шумахер (Über die Herstellung und einige Eigenschaften des Chlorylfluorids (ClO_2F). Sicre J. E., Schumacher H. J.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **286**, № 5-6, 232—236 (нем.)

Описан упрощенный метод синтеза ClO_2F (I). Медленный ток (500 *мл/час*) неразб. F_2 вводят под поверхность охлажденного до —50 или —55° жидкого ClO_2, находящегося в кварцевой ловушке. Часть I улавливается во 2-й кварцевой ловушке, охлаждаемой при —183°; после окончания р-ции туда же перегоняется в токе F_2 I из 1-й ловушки; продукт не нуждается в дальнейшей очистке. I не поглощает в видимой области спектра; поглощение в УФ-области начинается при ~2900 А и резко и непрерывно возрастает с уменьшением длины волны. Кол-во ClO_3^-, образующегося при действии р-ра NaOH на **I,** всегда ниже теоретич. вследствие частичного образования ClO_2^- и, возможно, ClO_4^-. И. Рысс

22610. Об образовании основных бромидов магния при 25°. Леви, Бьянко (Sur la formation des bromures basiques de magnésium à 25°. Lévy Léone Walter, Bianco Yolande), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 1, 134—137 (франц.)

$MgBr_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (I) и $MgBr_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (II), изоморфные соответствующим хлоридам, получены 10-дневным выдерживанием при 25° р-ра $MgBr_2$, насыщ. MgO при кипении. I и II устойчивы в интервале конц-ий 1,6—2,06 и 2,13—2,7 молей в 1000 *г* р-ра. Области устойчивости несколько изменяются со временем, так как система находится в состоянии ложного равновесия. В течение месяца при конц-ии р-ра ~2 моля на 1000 *г* I переходит во II, но при конц-иях ~1,6 моля на 1000 *г* I устойчив. Растворимость I и II составляет ~ 0,005 моля на 1000 *г* р-ра. II не подвергается заметным изменениям при кратковременном промывании абс. спиртом, тогда как I при этом разлагается. При продолжительном промывании абс. спиртом I и II переходят соответственно в $MgBr_2 \cdot 7Mg(OH)_2 \cdot 10H_2O$ и $3MgBr_2 \cdot 13Mg(OH)_2 \cdot 24H_2O$ (III). 90%-ный спирт переводит I и II в $Mg(OH)_2$. Приведены межплоскостные расстояния I, II и III. Н. Красовская

22611. О новых свойствах тройных соединений — $Ca_3Al_6Si_2$ и $Ca_2Al_4Si_3$. Кретьен, Фрёйндлих, Дешанвр (Sur de nouvelles propriétés des combinaisons ternaires $Ca_3Al_6Si_2$ et $Ca_2Al_4Si_3$. Chrétien André, Freundlich William, Deschanvres Alfred), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 6, 784—785 (франц.)

$Ca_2Al_4Si_3$ (I) и $Ca_3Al_6Si_2$ (II), о которых сообщалось ранее (РЖХим, 1957, 7479), получены действием кремния на $CaAl_2$ при 900°. I имеет куб. решетку, *a* 7,15 А, 2,33 *z* = 2, решетка II гексагональная, *c* : *a* 1,64. При нагревании в вакууме до 1200° II превращается в I, Al и Ca, а I частично разлагается на элементы. Окисление I кислородом начинается при 600° и при 1000° приводит к превращению I в $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, Al и Si. Те же продукты образуются при окислении II, которое начинается при 700° и протекает очень быстро выше этой т-ры. Вода не действует на I и II, но они очень энергично реагируют с к-тами. При действии разб. HCl бурно выделяются силаны, самовоспламеняющиеся на воздухе. Р-р NaOH медленно действует на I и II на холоду и быстрее при кипячении. Н. Полянский

22612. Подтверждение хроматографическим методом образования тетраполифосфатов бария и свинца при термическом процессе. Ланггут, Остерхелд,

Карл-Кроупа (Verification by chromatography of the thermal formation of barium and lead tetrapolyphosphates. Langguth Robert P., Osterheld R. K., Karl-Kroupa E.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1335—1336 (англ.)

Смесь $BaHPO_4$ и $Ba(H_2PO_4)_2$, суммарный состав которой отвечал ф-ле $Ba_3P_4O_{13}$, нагревали до постоянного веса при 550°, размалывали и вновь нагревали 12 час. при 550°. Полученный продукт переводили в Na-соль обработкой катионообменником амберлитом-IR 120 в Na-форме. Хроматография на бумаге показывает наличие в продукте 75% всего P в виде аниона $P_4O_{13}^{6-}$. Остальной P присутствует в виде анионов PO_4^{3-} (< 2%), $P_2O_7^{4-}$ (10%), $P_3O_{10}^{5-}$ (< 2%), $(PO_3^-)_n$ (10%), образующихся, по-видимому, при не доведенной до конца термич. р-ции и при гидролизе в процессе перевода получаемого при нагревании смеси тетрафосфата Ba в Na-соль. Хроматографией на бумаге показано наличие 85% P в виде $P_4O_{13}^{6-}$ в полученном авторами ранее (РЖХим, 1956, 18751) тетрафосфате Pb, переведенном в Na-соль обработкой содой.

И. Слоним

22613. Сульфиты, содержащие одно- и двухвалентную медь. Брауер, Эйхнер (Kupfer (I, II)-sulfite. Brauer G., Eichner M.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **287**, № 1-2, 106—112 (нем.)

Получена темно-красная соль $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$ (**I**) (Chevreul, Ann. Chem., 1812, I, **83**, 181). Описанную ранее желто-зеленую соль $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 5H_2O$ (Pean L, Gilles St., Ann. Chim. Physique 1854, [3] **42**, 34) получить не удалось; в ряде опытов образовывались продукты непостоянного состава. Зеленая соль $(NH_4)_2SO_3 \cdot 2Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 5H_2O$ (**II**) получена насыщением SO_2 конц. р-ров $CuSO_4$ и NH_3 при сильном охлаждении, быстрым сливанием обоих р-ров и разбавлением полученного р-ра ледяной водой. Кристаллы **II** нерастворимы в воде, плохо растворимы в слабых к-тах, хорошо растворимы в р-рах SO_2 и NH_3. В маточном р-ре и при нагревании с водой **II** через некоторое время превращается в **I**. На воздухе кристаллы **II** выветриваются.

С. Сандомирский

22614. О двух кристаллических тетрафосфатах. Шульц (Über zwei kristalline Tetraphosphate. Schulz Ingeborg), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **287**, № 1-2, 106—112 (нем.)

При выдерживании смеси, состава $Bi_2O_3 + 2P_2O_5$ в течение 45—90 час. при 700° образуются мелкие кристаллы тетрафосфата $Bi_2P_4O_{13}$, загрязненного следами ортофосфата и полифосфата. $Bi_2P_4O_{13}$ плохо растворим в воде и HNO_3, растворим в HCl; инконгруэнтная т. пл. ~ 810°. Аналогичным образом, выдерживанием стехиометрич. смеси в течение 90 час. при 400°, получен $Pb_3P_4O_{13}$, нерастворимый в воде, растворимый в к-тах. Приведены порошкограммы полученных кристаллич. тетрафосфатов и хроматограммы, подтверждающие их строение. При попытках получения тетрафосфатов Zn, Cd и Li выдерживанием соответствующих смесей при 700 и 540° не удалось получить кристаллич. соединений, а только смеси пирофосфатов и высокомолекулярных полифосфатов; по-видимому, безводн. тетрафосфаты этих металлов неустойчивы.

И. Слоним

22615. Структурная химия конденсированных фосфатов. Тило Эрих, Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 11, 1621—1637

Обзор. Библ. 47 назв. В. Штерн

22616. О танталовой кислоте и растворимых в воде танталатах щелочных металлов. Яндер, Эртель (Über Tantalsäure und die wasserlöslichen Alkalitantalate. Jander G., Ertel D.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **3**, № 2, 139—152 (нем.; рез. англ.)

Исходя из результатов физ.-хим. измерений и хим. анализов, авторы отрицают существование гексатанталатов щел. металлов $4M_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 16H_2O$. Синтезированные авторами соли оказались пентатанталатами $7M_2O \cdot 5Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ (Jander G., Schulz H., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1925, **144**, 225), являющимися производными пентатанталовой к-ты $H_7Ta_5O_{16}$. Соль K выделена в трех кристаллографически различающихся формах с $n = 24$, 15 и 20—21; соль Na — в двух формах с $n = 37$ и 22. Для солей Li, Rb и Cs n соответственно равны 47, 22 и 18. УФ-спектры поглощения щел. р-ров танталатов при различных избытках OH^- идентичны, что указывает на наличие только одного аниона. Мол. вес аниона $Ta_5O_{16}^{7-}$ в р-ре $K_7Ta_5O_{16}$ (1172) определен из измерений коэфф. диффузии, также не изменяющегося при избытке OH^- (даже в 3 *M* KOH), и криоскопически (в р-ре KNO_3). Кондуктометрич. титрование танталатов к-той подтвердило семиосновность танталовой к-ты. Ион $Ta_5O_{16}^{-7}$ рассматривается авторами как продукт замещения всех атомов в TaO_4^{3-} на ионы TaO_4^{3-}.

И. Рысс

22617. Химия серы. XXVII. Распределение молекул при реакциях конденсации между сульфанами и галогенсульфанами. Фехер, Лауэ (Beiträge zur Chemie des Schwefels. XXVII. Die Molekülverteilung bei der Kondensationsreaktion zwischen Sulfanen und Halogensulfanen. Fehér F., Laue W.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **287**, № 1-2, 45—50 (нем.)

При р-циях между сульфанами и галогенсульфанами первоначально образующиеся высшие гомологи реагируют с добавленной компонентой, в результате чего образуется «полимерно-гомологический» ряд молекул различной величины. При избытке сульфана образуются сульфаны: $aH_2S_n + bS_mX_2 = (a - b)\,H_2S_x + 2b\,HX$. В этом случае «функция распределения по числу молекул» (Häufigkeitsverteilungsfunktion) может быть выражена ур-нием $C_k = (b/a)^k (1 - b/a)$, а «функция распределения по массе» (Massenverteilungtfunktion) — ур-нием $P_k = (M_k/M_x)(b/a)^k (1 - b/a)$, где M_k — мол. вес соединения $H_2S_{k(n+m)+m}$; M_x — средний мол. вес. образующегося масла, $x = (na + mb)/|(a - b)|$. При избытке галогенсульфана смесь состоит из галогенсульфанов $bS_mX_2 + aH_2S_n = (b - a)\,S_xX_2 + 2aHX$, и «функции распределения» выражаются ур-ниями: $C_k = (a/b)^k \times$ $\times (1 - a/b)$ и $P_k = (M_k/M_x)(a/b)^k (1 - a/b)$, где M_k — мол. вес соединения $S_{k(n+m)+m}X_2$. Часть XXVI см. РЖХим, 1956, 57775.

И. Слоним

22618. Высшие политионовые кислоты. Сообщение II. Политионовые кислоты, содержащие более шести атомов серы. Вейц, Шпон. Сообщение III. Сравнение методов получения гексатионата калия. Вейц, Беккер, Гилес. Сообщение IV. Политионовые кислоты с 15—40 атомами серы. Вейц, Беккер, Гилес, Альт. Сообщение V. Политионатная природа гидрофильных золей серы Одена. Вейц, Гилес, Зингер, Альт (Über höhere Polythionsäuren. II. Mitteil. Polythionsäuren mit mehr als 6 Schwefelatomen. Weitz Erns, Spohn Kurt. III. Mitteil. Vergleich der Darstellungsmethoden für Kaliumhexathionat. Weitz Ernst, Becker Friedrich, Gieles Karl. IV. Mitteil. Polythionsäuren mit 15—40 Schwefelatomen. Weitz Ernst, Becker Friedrich, Gieles Karl, Alt Bernhard. V. Mitteil. Über die Polythionat-Natur der hydrophilen Odénschen Schwefelsole. Weitz Ernst, Gieles Karl, Singer Josef, Alt Bernhard), Chem. Ber., 1956, **89**, № 10, 2332—2345, 2345—2352, 2353—2365, 2365—2374 (нем.)

II. При получении пентатионата K разложением $K_2S_2O_3$ (I) конц. HCl при —10° в присутствии H_3AsO_3 (Foerster F., Centner C., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1926, **157**, 48) образуется ~35% растворимых в ацетоне политионатов $K_2S_xO_6$ (II), где $x = 6—12$. Р-ры II в воде устойчивы лишь в присутствии неорганич. к-т; прозрачные р-ры при стоянии мутнеют из-за выпадения S. Термич. устойчивость политионатов (ПТ) уменьшается с ростом содержания S, и при обращении с р-рами не следует повышать т-ру выше 45—50°. Осаждением хлоргидратом бензидина выделен ряд фракций $(C_{12}H_{14}N_2)S_xO_6$. Бензидиновые производные устойчивы и кристаллизуются вплоть до $x = 10$, но фракции представляют собой не индивидуальные в-ва, а смешанные кристаллы. Получены также толидиновые производные. Политионовые к-ты образуют хорошо кристаллизующиеся соли с комплексными катионами Co(3+) лутео- и празео-рядов; растворимость солей уменьшается с увеличением x. При фракционировании кристаллизацией $[CoEn_2Cl_2]_2S_xO_6$ также получаются смешанные кристаллы. Политионаты Na лучше растворимы в воде, чем ПТ K, и растворяются в ацетоне, CH_3OH и абс. C_2H_5OH, но не в эфире. Р-ры $Na_2S_xO_6$ (III) менее устойчивы, чем р-ры II. Свободные политионовые к-ты получаются из K-солей действием $HClO_4$ и представляют собой желтоватое масло с d до 1,6; на воздухе выделяют SO_2 и S, смешиваются со спиртом и ацетоном, но не с эфиром. Фракционированием бензидиновых производных выделен продукт с $x \approx 6$ и переведен в K-соль. Однако полученный «псевдогексатионат» K отличается от описанного ранее (сообщение I, Ber. dtsch. chem. Ges., 1928, **61**, 399) «истинного» гексатионата и представляет собой смесь ПТ с $x = 5,5—7$. В дополнение к сообщению I описано получение $Na_2S_6O_6$ (IV) и $(NH_4)_2S_6O_4$ действием Na_2SO_4 (или $(NH_4)_2SO_4$) на бензидингексатионат. Белый IV хорошо растворяется в воде, CH_3OH, абс. C_2H_5OH и ацетоне, не растворяется в эфире; перекристаллизацией из 2 н. HCl получены длинные палочки. $(NH_4)_2S_6O_6$ белого цвета, легко растворяется в воде, кристаллизуется в виде палочек. IV и особенно $(NH_4)_2S_6O_6$ менее устойчивы, чем $K_2S_6O_6$, и в р-ре диспропорционируются с образованием ПТ с $x > 7$ и $x < 6$.

III. Описанный в сообщении II метод фракционирования бензидиновых производных использован для оценки методов получения гексатионата K. Показано, что при р-ции тиосерной к-ты с $S_2(OH)_2$, образующимся при гидролизе S_2Cl_2 (Goehring M., Feldmann U., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1948, **257**, 233), получается продукт, хотя и имеющий суммарный состав $K_2S_6O_6$, но представляющий собой смесь II с $x = 4—15$. Видоизменение этого метода, напр. применение для осаждения $KHCO_3$, CH_3COOK или KCl приводит к получению этого же «псевдогексатионата». «Истинный» $K_2S_6O_6$, полученный разложением I соляной к-той в присутствии HNO_2 (сообщение I), ведет себя при осаждении хлоргидратом бензидина как индивидуальное в-во.

IV. При взаимодействии конц. р-ра I с конц. HCl и р-ром S_2Cl_2 в CCl_4 при —15° выпадает обильный осадок нерастворимых II с x до 40. При повторной обработке осадка конц. р-ром NaCl образуются ПТ, III, трудно растворимые в конц. р-ре NaCl, но растворяющиеся в воде, 2 н. HCl и разб. р-ре NaCl. Растворимость III в разб. р-ре NaCl уменьшается с ростом содержания S. Обработка р-рами NaCl различных конц-ий или кристаллизация солей с бензидином или диэтилендиаминовым комплексом Co(3+) позволяет разделить смесь на фракции с различным содержанием S. Устойчивость р-ров ПТ уменьшается с ростом x до 18—20, а затем происходит переход от истинных р-ров к коллоидным, и устойчивость возрастает. Образование ПТ с большим содержанием S объясняется диспропорционированием, при котором одна молекула отдает часть S в активной форме, а другая присоединяет серу: $S_xO_6^{2-} \rightleftarrows S_{x-a}O_6^{2-} + aS$; $S_yO_6 + aS \rightleftarrows S_{y+a}O_6^{2-}$. При соприкосновении с порошками Cu, Ag, Fe ПТ быстро распадаются до сульфатов. В присутствии металлич. Hg ПТ с $x = 12—18$ разлагаются за 2 часа, соли с $x = 25—50$— несколько медленнее. Разложение идет в 2 стадии. Вначале образуется тетратионат, постепенно переходящий затем в сульфид.

V. Золи серы, получаемые, по Одену, вливанием 6 н. $Na_2S_2O_3$ в 96%-ную H_2SO_4 при охлаждении, обладают рядом свойств ПТ. Коагуляция золей катионами аналогична осаждению солей политионовых к-т; золи осаждаются аммиаком, образуют осадки с хлоргидратами бензидина и толидина и празеодиэтилендиаминкобальтихлоридом. Авторы показали, что коагуляты золей содержат эквивалентные кол-ва осаждающих катионов. Сульфитным методом (Kurtenacker A., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1924, **134**, 265) определен состав ПТ III в золях. Для «субмикроскопических» мутных золей, образующихся при слишком быстром вливании р-ра $Na_2S_2O_3$ или недостаточном охлаждении, $x = 70—140$; для «амикроскопических» прозрачных золей $x = 40—60$. ПТ со столь высокими x образуются в результате диспропорционирования первоначально получающихся молекул. Устойчивость золей при комнатной и повышенной т-рах объясняется тем, что цепные молекулы ПТ образуют в р-ре мицеллы. При вливании $K_2S_2O_3$ в H_2SO_4 золи серы не получаются из-за меньшей растворимости K-солей политионовых к-т сравнительно с Na-солями. И. Слоним

22619. О новом методе получения солей двухвалентного кобальта с высшими членами ряда жирных кислот. Амьель, Моро (Sur une nouvelle méthode de préparation des termes supérieurs des alcanoates de cobalt bivalent. Amiel Jean, Moreau Claude), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 4, 514—516 (франц.)

Для получения чистых солей в кипящую смесь $CoCl_2$, соответствующей к-ты и абс. спирта пропускают ток сухого NH_3 до тех пор, пока pH р-ра не будет постоянным и равным 8,8. Горячий р-р отфильтровывают от твердых примесей (в частности, аммиакатов Co) и охлаждают. Выпадающие соли промывают эфиром. Метод дает хорошие результаты для солей к-т, содержащих <12 атомов C; большая растворимость солей к-т с >12 атомами C в C_2H_5OH затрудняет их получение. Получены: $Co(C_{14}H_{27}O_2)_2$, $Co(C_{16}H_{31}O_2)_2$ и $Co(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Н. Красовская

22620. Водородные соединения тяжелых металлов. IV. О водородном соединении кобальта. Зарри (Wasserstoffverbindungen von Schwermetallen. IV. Über eine Wasserstoffverbindung des Kobalts. Sarry Brigitte). Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **286**, № 5-6, 211—220 (нем.)

В атмосфере H_2, тщательно очищ. от O_2 и влаги, мелко измельченный $CoCl_2$ реагирует с эфирным р-ром магнийфенилбромида, образуя вязкое темно-коричневое масло, затвердевающее после промывания абс. эфиром и охлаждения в рентгеноаморфную коричневую массу, содержащую CoH_2, примеси $MgCl_2$ и $MgBr_2$ и ~42% органич. в-в. CoH_2 полностью разлагается водой и отщепляет весь H_2 при 300°. Часть III, РЖХим, 1956, 9572. И. Рысс

22621. О современном состоянии теории комплексных соединений. О состоянии координационной теории. I. Структурная систематика комплексных соединений. II. Некоторые вопросы энергетики и теории химической связи. Ормонт Б. Ф., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 4, 664—677; 678—686

I. Автор отмечает недостатки определений понятия комплексных соединений, приводимых в спец. и учебной литературе. Не отрицая роли термодинамич. и валентных критериев, автор подчеркивает особую важность структурных критериев. Тип соединения может изменяться при изменении агрегатного состояния. Для кристаллич. соединений автор различает ряд классов. 1. Соединения простого хим. состава, т. е. образованные 2 хим. элементами, кристаллич. решетки которых состоят только из простых (одноатомных) структурных узлов или, в случае молекулярных решеток, из изолированных молекул, называются простыми (напр. NaCl, CaF_2, $MgBr_2$, Sb_2O_3, CO, CCl_4, но не PCl_5). 2. Соединения сложного состава (образованные более чем 2 элементами), решетки которых состоят только из простых (одноатомных) структурных узлов, или, в случае молекулярных кристаллов, из изолированных молекул, называются сложными (напр. $LiFeO_2$ LaOF, PbFCl, AuCN, CH_2Cl_2, $CoCl_2$, CH_3CN, $Cd(NH_3)_2Cl_2$, $Zn(NH_3)_2Cl_2$, $Cu(H_2O)_2Cl_2$, $Mo(CO)_6$). Сложные соединения, образованные с участием донорно-акцепторных связей, являются переходными к комплексным. 3. Соединения сложного хим. состава, кристаллич. решетки которых состоят, помимо заряженного бесконечного каркаса (сеток, цепей), также из простых или сложных структурных узлов другого состава, несущих заряд (ионов), называются сложнокомплексными (напр. CaB_6, $TlAlF_4$, Tl_2AlF_5, многие силикаты). 4 Соединения сложного хим. состава, кристаллич. решетки которых состоят из комплексных (изолированных, островных) структурных узлов, несущих заряд одного знака, и, помимо них, из простых или комплексных структурных узлов другого знака, называются комплексными (напр. $[Co(NH_3)_6]Cl_2$, $[Co(NH_3)_6][BF_4]_2$, $K[JCl_4]$, $[PCl_4] \times \times [PCl_6]$). Автор рекомендует пользоваться структурно-координационными ф-лами в-в (Ж. физ. химии, 1938, **12**, 23).

II. Автор отмечает, что сравнение теплот образования комплексных соединений, имеющих аналогичные эмпирич. ф-лы, без учета их реального строения может привести к неточным выводам; нет доказательств применимости ур-ния Капустинского для вычисления энергий решеток для всех типов структур; применение «термохим. радиусов» (Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. Изд-во АН СССР, 1951) требует осторожности. Отмечена допущенная рядом авторов переоценка роли геометрич. факторов в энергетике кристаллич. решетки. Дан краткий обзор работ автора о влиянии неподеленной пары электронов на пространственную конфигурацию ряда молекул, о предсказании существования цианидов и о невозможности существования соединений 8-валентных Fe и Ni. И. Рысс

22622. Идентификация комплексов в растворе цианидов калия и меди. Кальмар, Коста (Identification des complexes dans une solution de cyanure de potassium et de cuivre. Calmar Coriolan, Costa Max), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 1, 56—58 (франц.)

Результаты опытов по кондуктометрич. титрованию соляной к-той р-ров CuCN в KCN указывают на образование комплексов $K[Cu(CN)_2]$ и $K_2[Cu(CN)_3]$. И. Рысс

22623. Спектрофотометрическое исследование хлорокомплексов двухвалентной меди в ацетоне I. Гажо (Spektrofotometrický výskum chloromeďnatých komplexov v acetóne. (I). Gažo Ján), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 8, 509—515 (словац.; рез. русс., нем.)

Спектрофотометрически исследована система $Cu(NO_3)_2$ — LiCl — ацетон. Методом предельного логарифмирования установлено, что сильное поглощение при 480 *м*μ обусловлено образованием иона $CuCl_4^{2-}$. Для константы равновесия р-ции $Cu^{2+} + 4Cl^- = CuCl_4^{2-}$ найдено значение $1{,}3 \cdot 10^{-9}$. В. Штерн

22624. Основность комплексного иона бромида серебра. Де-Гейсо, Хьюм (The basicity of the silver bromide complex ion. DeGeiso Richard C., Hume David N.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 2, 255—256 (англ.)

Результаты опытов по потенциометрич. титрованию р-ров HBr, насыщ. AgBr, и полярографич. измерений конц-ии Ag^+ в этих р-рах доказывают, по мнению авторов, ошибочность измерений и выводов, сделанных ранее (РЖХим, 1955, 20984). Авторы считают, что $HAgBr_2$ образуется в ничтожных конц-иях и является сильной к-той. И. Рысс

22625. Комплексные соединения двухвалентного серебра с пиридинкарбоновыми кислотами. Часть I. Никотинат и изоникотинат двухвалентного серебра. Банерджи, Рай (Complex compounds of bipositive silver with pyridine carboxylic acids. Part I. Argentic nicotinate and *iso*nicotinate. Banerjee Bireswar, Rây Priyadaranjan), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 7, 503—506 (англ.)

Для получения никотината $Ag(C_5H_4NCOO)_2$ (I) р-р $K_2S_2O_8$ в миним. кол-ве воды вводился по каплям в водн. р-р никотиновой к-ты и $AgNO_3$. Коричнево-красные игольчатые призматич. кристаллы I устойчивы при нагревании до 115°, нерастворимы в воде, разлагаются разб. сильными к-тами и щелочами или нагретой разб. CH_3COOH. Имеющий ту же эмпирич. ф-лу изоникотинат Ag (2+) (II) получен введением взвеси изоникотината Ag(1+) в р-р $Na_2S_2O_8$ и сходен по свойствам с I. Магнитные моменты I и II соответственно равны 1,74 и 1,60 μ_B. Дебаеграммы II и изоникотината Cu(2+) указывают на изоморфность этих комплексов. Авторы полагают, что I и II являются ковалентными комплексами с dsp^2-гибридизацией и, исходя из стереохим. соображений, считают комплексы димерными или полимерными. И. Рысс

22626. Изучение устойчивости тиомочевинных комплексных соединений ртути. Торопова В. Ф., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 5, 930—937

При электролизе р-ров тиомочевины (I) на капельном Hg-катоде появляется анодная волна, исчезающая при отношении конц-ий $Hg^{2+} : I = 1 : 2$. Это указывает на образование комплекса $[Hg(SCN_2H_4)_2]^{2+}$ (II), обратимо восстанавливающегося на капельном катоде. Образование II положено в основу метода амперометрич. титрования солей Hg(2+) 0,1 *M* р-ром I при потенциале 0,2 *в* по отношению к ртутно-сульфатному закисному аноду. На основании данных потенциометрич. и полярографич. исследования, автор считает вероятным образование комплекса с 3 координированными молекулами I, если конц-ия I в р-ре изменяется от $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ *M*. Последовательная константа нестойкости комплекса $K_{2,3}$ равна $2 \cdot 10^{-3}$. При конц-ии $\geqslant 2 \cdot 10^{-2}$ *M* в р-ре преобладает комплекс $[Hg(SCN_2H_4)_4]^{2+}$. Последовательная константа нестойкости $K_{3,4}$, соответствующая процессу $[Hg(SCN_2H_4)_4]^{2+} \rightleftarrows [Hg(SCN_2H_4)_3]^{2+} + CSN_2H_4$, равна $1{,}8 \cdot 10^{-2}$. Наиболее прочным является ион II. Значение ΔH комплекса $[Hg(SCN_2H_4)_4]^{2+}$ составляет —46 *ккал*. С аллилтиомочевиной (III) Hg^{2+} образует 2 комплексных иона с 3 и 4 координированными группами. Последний преобладает в р-ре при конц-ии III > 0,02 *M*. Величина $K_{3,4}$ имеет тот же порядок, что и соответствующее значение для тиомочевинного комплекса. Общие константы нестойкости ионов с 4 координированными молекулами III несколько меньше, чем у тиомочевинного комплекса и при 25, 30 и 40° составляют соответственно $8{,}1 \cdot 10^{-28}$; $2{,}7 \cdot 10^{-27}$ и $3{,}5 \cdot 10^{-26}$. При очень небольшом избытке III в р-ре

образуются ионы с 2 аддендами. В р-рах фенилтиомочевины с конц-ией $> 10^{-2}$ *М* преобладает комплекс с 4 координированными аддендами; константа нестойкости K_4 при 40° равна $9,8 \cdot 10^{-26}$. Координация центрального атома с аддендом во всех случаях осуществляется через атом серы. Н. Полянский

22627. Галогенидные комплексы одно- и трехвалентного таллия в кислой среде. Пешанская, Валлада-Дюбуа (Complexes halogénés du thallium mono et trivalent en milieu acide. Peschanski Dora, Valladas-Dubois Suzanne), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8-9, 1170—1182 (франц.)

Изучались состав и устойчивость галогенидных комплексов Tl^+ и Tl^{3+}, образующихся в 1 *М* $HClO_4$. В эквимолярных р-рах $TlClO_4$ и хлорида или бромида натрия (NaX) спектрофотометрич. методом установлено образование недиссоциированных молекул TlX. Константы диссоциации (*K*) TlCl при μ 1,2 и 1,7 составляют соответственно $1,35 \pm 0,1$ и $1,60 \pm 0,1$. При комнатной т-ре зависимость *K* от μ выражается ф-лой $\lg K = 0,7\sqrt{\mu} - 0,7$. Значение *K* соответствующего бромидного комплекса при μ 1,2 составляет $2,5 \cdot 10^{-2} \pm \pm 0,01$. Полярографич. и амперометрич. методами установлено образование галогенидных комплексов состава TlX^{2+} и TlX_2^+. Волны восстановления этих комплексов находятся в области потенциалов окисления галогенид-ионов и потенциала анодного растворения ртути. В эквимолярных р-рах $Tl(ClO_4)_3$ и галогенидов Na спектрофотометрич. методом установлено образование комплекса TlX_4^-, сосуществующего с другими комплексами меньшей степени координационной насыщенности. В результате применения метода функции образования авторы приходят к допущению о существовании комплексов TlX^{2+}, TlX_2^+, TlX_3, TlX_4^-, TlX_5^{2-} и TlX_6^{3-} с логарифмами ступенчатых констант образования для хлоридных комплексов: 6,25; 5,15; 3,10; 2,5; 2,15 и 1,8 и для бромидных комплексов: 8,9; 7,5; 5,7; 4; 3,1 и 2,4. Общая константа устойчивости $TlCl_6^{3-}$ при $\mu = 1,2$ составляет $10^{20,95}$, а $TlBr_6^{3-}$ $10^{31,6}$ Н. Полянский

22628. О разделении редкоземельных элементов при помощи этилендиаминтетрауксусной кислоты. III. Разделение кристаллизацией комплексных солей $NH_4[RY]$. Брунисхольц (Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediaminetétraacétique. III. Séparation par cristallisation des sels complexes $NH_4[RY]$. Brunisholz G.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 6, 1654—1657 (франц.; рез. англ.)

Изучены комплексные NH_4-соли редкоземельных элементов и этилендиаминтетрауксусной к-ты (H_4Y). При комнатной т-ре или при 0° La образует тонкие иголочки только α-фазы $NH_4[LaY] \cdot nH_2O$, не изоморфные описанным ранее (часть II, РЖХим, 1956, 6582) гидратам Na[LaY]. Подобные комплексы Pr, Nd и Sm обычно также представляют собой игольчатые кристаллы, образующие фазы γ, δ и ε; в определенных условиях могут быть получены также неустойчивые октагидраты $NH_4[MY] \cdot 8H_2O$, где M—Pr, Nd, Sm, изоморфные соответствующим Na-солям. Фазы β, γ, δ и ε сходны по внешнему виду, но легко различимы по рентгенограммам; они кристаллизуются медленно, часто образуют пересыщ. р-ры. Комплекс Gd кристаллизуется лишь в виде октагидрата. Комплекс Dy кристаллизуется в двух формах: при комнатной т-ре образуются мелкие призмы фазы ζ, при 0° — иголочки фазы η; содержание H_2O в обеих фазах не установлено. Y образует комплексы ζ и η; последний устойчив при комнатной т-ре и при 0°. Различные формы комплексных NH_4-солей почти не образуют смешанных кристаллов, что облегчает фракционированную кристаллизацию. При циклич. кристаллизации смеси цериевых земель, содержащих La_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3 и Sm_2O_3 в пропорциях, соответствующих монациту, получаются 2 фракции, одна из которых содержит > 80%, а вторая < 25% La_2O_3. И. Слоним

22629. К химии комплексов двух- и трехвалентных редкоземельных элементов. Полярографические исследования комплексов европия. Эккардт, Холлек (Zur Komplexchemie der 2- und 3 wertigen Seltenen Erden. Polarographische Untersuchungen an Europiumkomplexen. Eckardt Dietrich, Holleck Ludwig), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 3, 202—206 (нем.)

Потенциал полуволны $E_{1/2}$ восстановления Eu^{3+} в 0,001 *М* р-ре $EuCl_3$, содержащем 4-кратный избыток этилендиаминтетрауксусной (H_4Y) или циклогександиаминтетрауксусной (H_4X) к-ты, до pH 4,5 смещается с постоянной скоростью в сторону более отрицательных значений с повышением pH. В этом области в обоих случаях восстановление идет по схеме: EuY^- (EuX^-) + $+ 2H^+ + \varepsilon = H_2EuY$ (H_2EuX) (1). В интервале pH 4,5—5,5 $E_{1/2}$ смещается медленнее; в этой области электродная р-ция протекает по схеме: EuY^- (EuX^-) + H^+ + $+ \varepsilon = HEuY^-$ ($HEuX^-$) (2). При pH 5,5—10 $E_{1/2}$ имеет постоянное значение, так как ионы H^+ в электродной р-ции не участвуют: EuY^- (EuX^-) + $\varepsilon = EuY^{2-}$ (EuX^{2-}) (3). В более щел. области $E_{1/2}$ снова смещается в сторону отрицательных значений с повышением pH, а восстановление идет по схеме: $EuYOH^{2-}$ ($EuXOH^{2-}$) + $+ H^+ + \varepsilon = EuY^{2-}$ (EuX^{2-}) + H_2O (4). По величине смещения $E_{1/2}$ в области, где протекает р-ция (3), и известной константе устойчивости *K* комплекса EuY^- значение *K* EuY^{2-} найдено равным $10^{7,7}$. Аналогичным путем для EuX^{2-} значение K равно $10^{10,2}$. Для комплексов Eu^{2+} и Eu^{3+}, образующихся по схемам (1), (2) и (4), значения *K* вычислены по величинам смещения $E_{1/2}$, третьим и четвертым константам диссоциации H_4Y или H_4X и известной *K* второго комплекса, участвующего в р-ции. Найдены значения lg *K*: для H_2EuY 1,32; H_2EuX 1,65; $EuYOH^{2-}$ 18,65; $EuXOH^{2-}$ 22,9; $HEuY^-$ $\sim 2,6$ и $HEuX^-$ $\sim 3,1$. По вычисленным *K* найдены области устойчивости комплексов и содержание каждого из них в равновесных смесях при pH 0—13. Н. Полянский

22630. Некоторые физико-химические свойства жидкого аммиака. III. Изучение комплексов тетрахлорида титана с аммиаком. Кёйерон, Шарре (Quelques propriétés physico-chimiques de l'ammoniac liquide. III. Étude des complexes: tétrachlorure de titane-ammoniac. Cueilleron Jean, Charret Michel), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 5, 802—804 (франц.)

Комплекс $TiCl_4 \cdot 6NH_3$ образуется в виде желтого порошка при медленном добавлении $TiCl_4$ к жидкому NH_3 при — 55°. Авторы считают, что это соединение представляет собой смесь $Ti(NH_2)_3Cl + 3NH_4Cl$, так как при промывке жидким NH_3 оно переходит в темно-красный продукт состава $Ti(NH_2)_3Cl$, а в промывной жидкости содержится только NH_4Cl. При нагревании в вакууме $Ti(NH_2)_3Cl$ превращается в зеленовато-голубой TiNCl, сублимирующийся при $\sim 300°$. Часть II см. РЖХим, 1957, 14882. Б. Анваер

22631. Изучение состояния циркония в сернокислых и азотнокислых растворах методом ионного обмена. Парамонова В. И., Воеводский А. С., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 8, 1905—1911

С применением ионообменных смол, катионита КУ-2 и анионита ПЭ-9 и с использованием радиохимически чистого изотопа Zr^{95} при конц-ии $\sim 10^{-14}$ *М* (без

носителя) изучено поведение циркония в р-рах сульфатов и нитратов. Опыты проводились при конц-иях H_2SO_4 0,001—2 н. и HNO_3 0,001—10 н. в отсутствие солей, а также при постоянной солевой конц-ии с прибавлением Na_2SO_4 до $[SO_4^{2-}] = 0{,}5$ и 2 н. и соответственно $NaNO_3$ до $[NO_3^-] = 2$ н. Zr^{95} адсорбируется как на катионите — за счет образования гидролизованных частиц с различной величиной положительного заряда, так и на анионите — за счет образования комплексов с анионами. В сульфатных р-рах адсорбция катионитом максимальна при ~0,1 н. H_2SO_4 и прекращается при кислотности 0,5—1,0 н.; адсорбция анионитом значительна. В нитратных р-рах из-за меньшей способности ионов NO_3^- к комплексообразованию адсорбция на анионите невелика. В 0,1— 2 н. HNO_3 более вероятно смешанное гидролизно-нитратное комплексообразование с образованием, напр., $[ZrO(NO_3)]^+$; в р-ре присутствуют и нейтр. комплексы $[ZrO(NO_3)_2]^0$. И. Слоним

22632. Комплексные соединения пятихлористого фосфора с хлоридами некоторых элементов. III. Изучение систем PCl_5—HCl — органический растворитель. Фиалков Я. А., Бурьянов Я. Б., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 1003—1009

Результаты измерения электропроводности указывают на отсутствие комплексообразования между HCl и PCl_5 в нитробензольном р-ре. При использовании в качестве р-рителя CH_3CN образуется комплекс с молярным отношением $HCl : PCl_5 = 1 : 1$. По предположению авторов, в этом случае комплексообразованию благоприятствует участие р-рителя в построении молекулы комплекса, вероятный состав которого отвечает ф-ле $n \cdot CH_3CN \cdot HCl \cdot PCl_5$. Результаты изучения переноса ионов в системе PCl_5—HCl—CH_3CN показали, что P и Cl образуют анион PCl_6^- этого комплекса, строение которого, по мнению авторов, можно представить ф-лой $[(CH_3CN)_nH]^+[PCl_6]^-$. Часть II см. РЖХим, 1956, 42912. Н. Полянский

22633. Комплексные ионы пятивалентного ниобия в солянокислом растворе. Канцельмейер, Райан, Фрейнд (The nature of niobium (V) in hydrochloric acid solution. Kanzelmeyer J. H., Ryan Jack, Freund Harry), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 3020—3023 (англ.)

С применением спектрофотометрич. метода и методов ионного обмена и электромиграции исследован состав комплексных ионов Nb (5+) в солянокислых р-рах, содержащих различные конц-ии H^+ и Cl^-. Установлено существование 3 комплексных ионов. При высоких конц-иях H^+ и Cl^- существует $Nb(OH)_2Cl_4^-$; при очень высоких конц-иях H^+ и низких конц-иях Cl^- установлено наличие $Nb(OH)Cl_3^+$, а при конц-иях H^+ и Cl^- порядка 3 *M* — преобладание $Nb(OH)_2Cl_3$. Понижение конц-ии H^+ при высокой конц-ии Cl^- приводит к образованию колл. р-ра. С. Шубина

22634. Комплексы хрома в низших степенях окисления с 1,10-фенантролином. Херцог (Über Komplexe niederer Wertigkeitsstufen des Chroms mit 1,10-Phenanthrolin. Herzog S.), Chem Technik, 1956, 8, № 9, 544 (нем.)

Оливково-зеленый $[Cr(Phen)_3]J_2 \cdot 2H_2O$ (**I**), где Phen — 1,10-фенантролин, образуется при смешении охлажденных во льду р-ра CrJ_2 и спирт. р-р Phen без доступа воздуха; эффективный магнитный момент (μ) **I** равен $2{,}77 \pm 0{,}10\ \mu_B$; кристаллизационная вода удаляется при 100° в вакууме над P_2O_5. **I** растворимо в воде, CH_3OH, C_2H_5OH, ацетоне, нерастворимо в C_6H_6 и эфире. $[Cr(Phen)_3](ClO_4)_2$ почти нерастворим в воде. Окислением **I** в абс. CH_3OH теоретич. кол-вом йода получен красный $[Cr(Phen)_3]J_3 \cdot CH_3OH$, из водн. р-ра которого NH_4ClO_4 осаждает желтый $[Cr(Phen)_3](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$. При окислении **I** воздухом образуется красно-желтый $[Cr(Phen)_2(OH)(OH_2)]J_2 \cdot 2H_2O$. При действии щелочи на водн. р-р **I** в результате диспропорционирования выделяется черно-зеленый $[Cr(Phen)_3]J$, растворимый в CH_3OH, пиридине и ацетоне, нерастворимый в эфире и C_6H_6; $\mu = 1{,}8 \pm 0{,}3\ \mu_B$. И. Рысс

22635. Спектрофотометрическое исследование образования фосфатных комплексов уранила в хлорнокислом растворе. Бес (A spectrophotometric investigation of uranyl phosphate complex formation in perchloric acid solution. Baes C. F., Jr), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 7, 878—883 (англ.)

В результате спектрофотометрич. исследования системы U(6+) — ортофосфат в 1 и 0,1 н. $HClO_4$ с применением метода непрерывных изменений установлено образование комплексов 1 : 1 и 1 : 2. Зависимость от кислотности р-ра эмпирич. констант образования комплексов $K_1 = C_1/C_U C_P$ и $K_2 = C_2/C_U C_P^2$ (где C_1 и C_2 — общие конц-ии комплексов 1 : 1 и 1 : 2, а C_U и C_P — конц-ии U(6+) и фосфорной к-ты, не связанных в комплексы) объяснена существованием в р-ре комплексов $UO_2H_2PO_4^+$, $UO_2H_3PO_4^{2+}$, $UO_2(H_2PO_4)_2$ и $UO_2(H_2PO_4)(H_3PO_4)^+$. С. Шубина

22636. Цианидные комплексы рения низших степеней окисления. Лиснер, Клаусс (Über niederwertige Rheniumcyanokomplexe Lissner Anton, Claußs Dieter), Chem. Technik, 1956, 8, № 10, 603 (нем.)

Восстановлением р-ра, содержащего K_2ReCl_6 и избыток KCN, амальгамой K (0,4% K) получен сине-черный диамагнитный комплекс Re(1+), $K_5[Re(CN)_6]$, содержащий ~3 моля кристаллизационной H_2O. Р-р его образует характерно окрашенные осадки с рядом катионов тяжелых металлов, особенно с Cu (2+). При длительном и интенсивном встряхивании р-ра с амальгамой K в отсутствие O_2 образуется желтоватый комплекс Re(0) с отношением K : Re = 6. При восстановлении р-ра $KReO_4$ в аналогичных условиях образуются комплексы Re(0) и, частично, Re(1—). И. Рысс

22637. Реакции пентацианоамминферриата натрия с ароматическими аминами. Часть I. Получение и свойства соединений, содержащих пентациано-*п*-оксианилиноферриат-ион. Херингтон (Reactions of disodium pentacyanoamminoferrate with aromatic amines. Part I. The preparation and properties of compounds containing the pentacyano-*p*-hydroxyanilinoferrate ion. Herington E. F. G.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2747—2752 (англ.)

При введении *п*-аминофенола (**I**) в р-р $Na_2[Fe(CN)_5NH_3] \cdot H_2O$ (**II**) в 0,25 н. NaOH в течение 1 часа заканчивается р-ция: **II** + **I** + NaOH = $= Na_3[Fe(CN)_5NHC_6H_4OH]$ (**III**) + NH_3 + $2H_2O$. Гигроскопичный темно-синий **III** выделяется из р-ра прибавлением спирта и эфира. **III** образуется и при окислении р-ра $Na_3[Fe(CN)_5H_2O]$ и **I** воздухом. Смешением р-ров $Zn(NO_3)_2$ и **III** в разб. CH_3COOH получен осадок $Zn_3[Fe(CN)_5NHC_6H_4OH]_2 \cdot 4H_2O$ (**IV**); осаждается и Pb-соль (**V**) того же аниона. Полосы 2100 и соответственно 2040 *см*$^{-1}$ в ИК-спектрах **IV** и **V** совпадают с частотами ферроцианидов тех же металлов. Это соответствует предложенному ранее (РЖХим, 1956, 15830) строению аниона — наличию Fe^{2+} и одного неспаренного электрона; однако отсутствие линии парамагнитного резонанса при комнатной т-ре и т-ре жидкого азота указывает на наличие Fe^{3+} и отрицательно заряженной группы $NHC_6H_4OH^-$. Автор считает наиболее вероятным, что неспаренный электрон находится на орбите π-типа, охватывающей органич. адденд, атом Fe и группу CN, находящуюся в *транс*-положении

к органич. адденду. Р-р III имеет максимум поглощения при 695 $m\mu$ с $\lg \varepsilon = 4{,}29$. Введение конц. HCl в р-р III вызывает блестящую красную окраску, неэкстрагируемую эфиром. Р-р III дает с солями ряда тяжелых металлов нерастворимые и несколько различающиеся по цвету соли и может быть применен как реагент в хроматографии на бумаге. И. Рысс

22638. Стереохимия комплексных неорганических соединений. XIX. Расщепление *бис*-этилендиамин-(2,2-диаминодифенило)-кобальтихлорида на оптические изомеры. Мак-Каллох, Бейлар. XX. Тетрадентатные и бидентатные комплексы этилендиаминтетрауксусной кислоты. Буш, Бейлар (The stereochemistry of complex inorganic compounds. XIX. The resolution of bis-ethylenediamine-(2,2-diaminodiphenyl)-cobalt (III) chloride. McCullough Fred, Jr, Bailar John C., Jr. XX. The tetradentate and bidentate complexes of ethylenediaminetetraacetic acid. Busch Daryle H., Bailar John C., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 714—716; 716—719 (англ.)

XIX. При введении в 2,2′-положения дифенила объемистых заместителей фенильные группы оказываются не копланарными, и соединение может быть расщеплено на оптич. изомеры. Так, оптически активен $[CoEn_2Da]Cl_3$ (I), Da — 2,2-диаминодифенил. Вследствие наличия двух центров асимметри — дифенила и Co — возможно наличие двух пар *dl*-изомеров. Для синтеза I смесь $[CoEn_2Cl_2]Cl$, Da, воды, спирта и активного угля взбалтывали 2 суток, фильтрат смешивали с абс. спиртом и эфиром, осадок фильтровали, промывали абс. спиртом и эфиром и сушили при 110°. Для расщепления эквимолярные кол-ва I и Ag_2 tart (tart — анион винной к-ты) растирали с небольшим кол-вом воды, отфильтрованный от AgCl р-р выпаривали и $[CoEn_2Da]Cl$ tart фракционировали испарением р-ра при комнатной т-ре и повторным фракционированием ряда фракций. Измерение вращения фракций показало наличие двух пар *dl*-изомеров. Выпариванием их с конц. HBr и введением ацетона осаждены 4 изомера $[CoEn_2Da]Br_3$ (II), для которых измерены дисперсии вращения. Рацемизация комплексов II протекает очень медленно.

XX. Ранее (Часть XVII РЖХим, 1955, 34269) было показано, что этилендиаминтетрауксусная к-та (H_4Y) при соединении с Co(3+) ведет себя как гексадентатная донорная молекула. С Pd(2+) или Pt(2+), для которых характерно образование квадратной координационной сферы, H_4Y реагирует как би- или тетрадентатный адденд. Нагреванием MCl_2 или K_2MCl_4 с эквимолярным кол-вом р-ра Na_2H_2Y в течение 30 мин. и введением в полученный р-р конц. HCl выделен осадок $[M(H_4Y)Cl_2]\cdot 5H_2O$, где M = Pd(2+) (I). Аналогичным методом получен комплекс с M = Pd(2+) (II), но р-ция H_4Y с $PtCl_2$ и, в особенности с K_2PtCl_4, идет медленнее, чем р-ция образования I. Комплекс I — золотисто-коричневые октаэдры, обезвоживающиеся в вакууме при 44°. Он титруется как 4-основная к-та со средним pK 2,40. На основании хим. свойств и ИК-спектров I и II авторы заключают, что в них H_4Y является бидентатным аддендом, и атом M координирован с 2 атомами NH_4Y и 2 атомами Cl. Для получения комплекса $[Pt(H_2Y)]\cdot 3H_2O$ (III) р-р II в кипящей воде смешан с р-ром Ag_2SO_4 в кипящей воде, к отфильтрованному от осадка AgCl р-ру прибавлен р-р $Ba(OH)_2$ в горячей воде, осадок $BaSO_4$ отфильтрован и фильтрат выпарен в токе воздуха; осадок III, загрязненный малыми кол-вами AgCl и $BaSO_4$, очищен экстрагированием ацетоном и спиртом, а затем горячей водой; ряд фракций получен и при испарении исходного маточника в токе воздуха. III разлагается при сушке в вакууме, выделяя HCOOH; он является 2-основной к-той с средним pK 3,62—3,69. По мнению авторов, H_4Y в III является тетрадентатным аддендом, и атом M координирован с 2 атомами N и 2 атомами O групп COO. Перемешиванием р-ра I с избытком свежеосажденного Ag_2O в течение 3 час. и испарением фильтрата получен $[Pd(H_2Y)]\cdot H_2O$ (IV). ИК-спектры III и IV очень сходны. Дистрихниновая соль IV $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2[PdY]\cdot 4H_2O$ очень трудно растворима в воде; стрихниновая соль частично разделена на оптич. изомеры. Попытки разделения оптич. изомеров III с помощью стрихнина, хинина и *d*-трис-(этилен-диамин)-кобальтиона не привели к успеху. И. Рысс

22639. Исследование комплексов оксикислот. I. Потенциометрическое и полярографическое исследование растворов комплексов висмута с лимонной кислотой. Пятницкий И. В., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 3, 320—329

Для определения состава и строения комплексов металлов M со слабыми к-тами предложен метод, основанный на изучении зависимости конц-ии ионов металла в комплексе $[M^n]$ от общей конц-ии к-ты *C* и pH р-ра. Показано, что при постоянном pH на графике в координатах — $\lg[M^n]$ — $\lg C$ получается прямая, тангенс угла наклона которой равен числу аддендов комплекса. Для установления хим. характера аддендов строят график в координатах $[\lg M^n]$ — pH при постоянной *C* и сравнивают тангенс угла наклона этой кривой в каждой области pH с вычисленным теоретически (Бабко А. К., Наукові зап. КДУ, Хім збірн. 1935, № 1, 155). Определение $[M^n]$ в р-ре может быть произведено потенциометрич. и полярографич. методами. Экспериментально изучено образование комплексов Bi^{3+} с лимонной к-той. Конц-ию Bi^{3+} измеряли потенциометрически с электродом из 3%-ной амальгамы висмута; предварительно было установлено, что нормальный потенциал амальгамы равен 0,008 *в*, а зависимость потенциала от конц-ии Bi^{3+} в р-ре подчиняется ур-нию Нернста. При применении полярографич. метода лучшие результаты дают расчеты по потенциалу начала подъема волны. Показано, что при pH 3—4 в системе образуется комплекс $Bi(HC_6H_5O_7)_2^-$, а при pH 4—5 комплекс $Bi(C_6H_5O_7)_2^{3-}$, для которого среднее значение константы нестойкости составляет $3{,}6\cdot 10^{-15}$. И. Слоним

22640. Определение состава зеленого бромида хрома аргентометрическим методом. Назаренко Ю. П., Хаймович Р. С., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 8, 1758—1765

Весовой аргентометрич. метод неприменим для определения кол-ва Br^-, находящегося во внутренней сфере зеленого бромида Cr(3+) (I), так как из-за избытка $AgNO_3$ I быстро распадается даже при пониженной т-ре и в присутствии HNO_3, и в фильтрате остается не более 13% брома. При потенциометрич. титровании с каломельным и серебряным электродами 1 н. р-ра I р-ром $AgNO_3 + HNO_3$ при $-10°$ конечная точка титрования хорошо заметна. Этим методом исследована кинетика выхода Br^- из внутренней координационной сферы I. Предположено, что процесс идет в 2 стадии: дибромотетраквохромибромид быстро переходит в бромопентаквохромибромид, который постепенно превращается в гексаквохромибромид. Константа скорости мономолекулярной р-ции 1-го порядка, описывающей выход Br^- из внутренней координационной сферы во внешнюю и замещение Br^- молекулами H_2O в 1 н. р-ре I при 20° и pH 2, для 1-й стадии равна $7{,}9\cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$, для 2-й $4{,}8\cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$. И. Слоним

22641. Аммиакаты боратов никеля. Крымова Л. П., Latv. PSR zinātņu akad. vestis, Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 4, 139—144 (рез. лат.)

Тетрааммиакат тетрабората Ni (I) предполагаемого строения $[Ni(NH_3)_4]B_4O_7 \cdot 4H_2O$ или $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2] \times B_4O_7 \cdot 2H_2O$ получали добавлением кристаллич. тетрабората Na к нагретому до 80—90° р-ру $NiSO_4$ в конц. NH_4OH. При охлаждении р-ра выделялись кристаллы I с уд. в. 1,81. I полностью отщепляет аммиак при 160—170°. Вода отщепляется постепенно в интервале 60—400°. При большой конц-ии NH_3 I переходит в непрочный гексааммиакат тетрабората Ni с координационным числом Ni, равным 6. Устойчивый гексаммиакат образуется с гексаборат-анионом. Гексааммиакат гексабората Ni (II) получен выдерживанием октагидрата гексабората Ni в атмосфере NH_3, в эксикаторе над NaOH. Через 25 суток образовывалось кристаллич. в-во с неярко выраженной сине-фиолетовой окраской, уд. в. 1,74. Его строение автор выражает ф-лой $[Ni(NH_3)_6]B_6O_{10} \cdot 5H_2O$. При выдерживании II при 105° до равновесия он отщепляет 2 молекулы NH_3 и переходит в тетрааммиакат гексабората Ni, который при 170° полностью теряет NH_3. Вода теряется в интервале 60—300°. При действии тетрабората аммония (III) на аммиачный р-р II образуется двойная соль с 2 молекулами III состава $[Ni(NH_3)_6]B_6O_{10} \cdot 2(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 17H_2O$ (IV), уд. в. 1,68. Растворяясь в воде, IV дает голубой р-р, который постепенно становится слабо-зеленым. Переход окраски связан с выделением NH_3 (по-видимому, 2 молекул) и хлопьевидных продуктов гидролиза бората. При нагревании IV до 105° отщепляются 2 молекулы NH_3 из гексааммиаката. При 155° отщепляются 4 молекулы NH_3 групп NH_4, а при 175° весь NH_3 отщепляется нацело. Небольшое кол-во воды отщепляется одновременно с NH_3, остальная вода — при нагревании от 200 до 400°. Н. Полянский

22642. О геометрической изомерии диамминдинитросоединений четырехвалентной платины. Сообщение II. Черняев И. И., Муравейская Г. С., Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, вып. 31, 5—25

Синтезированы 2 изомера $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$ (I) и (II), и, таким образом, получены все 5 предсказываемых теорией геометрич. изомеров этого соединения

(предыдущие сообщения, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1945, № 3, 203; Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, вып. 23,39; 1950, вып. 25,35). I получен по схеме (*А*), т. е. путем введения группы NO_2 в *транс*-положение к группе NO_2 в соединении Pt (2+). *Транс*-динитроконфигурация IV (прозрачные многогранные кристаллы, $n_g = 1{,}752$, $n_m = 1{,}638$, $n_p = 1{,}630$) доказана р-цией с En, в результате которой образуется $[PtEnNO_2NH_3]Cl$. Промежуточно полученный V — желтые пластинки, хорошо растворимые в воде. I ($n_g = 1{,}780$, $n_p = 1{,}682$) получен с малым выходом (0,05 — 0,1 *г* I из 2—3 *г* III). При попытке синтеза I путем введения группы NO_2 (действием $AgNO_2$) в *транс*-положение к группе NO_2 в $[(NH_3Cl)_2NO_2ClPt]$ получены ярко-оранжевые кристаллы $Pt(NH_3Cl)_2NO_2ClAgNO_2$ (VI) ($n_1 = 1{,}78$, $n_2 > 1{,}78$). Пикрат VI не дает осадка AgCl и имеет молекулярную электропроводность, соответствующую бинарному электролиту, что указывает на нахождение Ag во внутренней сфере VI. Авторы предполагают, что Ag в VI связан с атомом Cl, находящимся в *транс*-положении к NO_2. Синтез II проведен по схеме (*Б*). II — бледно-зеленоватое в-во, $n_g > 1{,}766$, $n_p > 1{,}766$; $AgNO_3$ осаждает из II только 1 атом Cl, что может быть объяснено малым *транс*-влиянием NH_3 в соединениях Pt (4+); с водн. р-ром NH_3 II не реагирует. Конфигурация II принята на основании метода получения и сопоставления физ. свойств и хим. р-ций пяти изомеров $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$. В результате изучения р-ций внутрисферных замещений пяти изомеров и на основании превращений, наблюдаемых при их синтезе, установлено, что р-ции замещения в основном протекают в согласии с принципом *транс*-влияния и что заместители H_2O, NH_3, OH, Cl, Br, J по относительной величине *транс*-влияния располагаются в ряд, совпадающий с рядом для соединений Pt (2+). Показано, что р-ции замещения в *транс*-положении к группе NO_2 в соединениях Pt (4+) и Pt (2+) в большинстве случаев протекают различно. У соединений Pt (4+), содержащих координату $NO_2 — Pt — X$, отсутствует взаимодействие с NH_3, $NaNO_2$ и $AgNO_3$ (исключение составляет асимметричный II); это указывает на различную величину *транс*-влияния группы NO_2 в соединениях Pt (2+) и Pt (4+). Н. Афонский

22643. О составе соли Л. А. Чугаева. Гильденгершель Х. И., Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, вып. 31, 47—52

Данные анализов на содержание воды $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \cdot H_2O$ и $[Pt(NH_3)_6]Cl_4 \cdot H_2O$, высушенных при 100—105° и увлажненных в эксикаторе над H_2O, показали несуществование, вопреки мнению ряда авторов, моногидрата пентаммина в отличие от гексаммина, для которого моногидрат существует. Переменное кол-во H_2O, поглощенное молекулой пентаммина в зависимости от условий кристаллизации, не отвечает определенному стехиометрич. соотношению. Н. Красовская

22644. Химия переходных элементов. Часть I. Димерные карбонильные компоненты платины. Эрвинг, Магнуссон (The chemistry of the transition elements. Part I. Dimeric carbonyl complexes of platinum. Irving R. J., Magnusson E. A.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1860—1863 (англ.)

На основании результатов определения мол. веса $PtCOBr_2$ (750 ± 50) и аналогии хим. и физ. свойств $PtCOBr_2$, $PtCOCl_2$ и $PtCOJ_2$ авторами сделан вывод, что эти комплексы являются димерами с общей ф-лой $(PtCOX_2)_2$, где X — Cl (I), Br (II), J (III). Отсутствие в ИК-спектрах I, II и III частоты 1820 *см*$^{-1}$ доказывает отсутствие мостиковых CO-групп, а сильное поглощение в области 2000—2100 *см*$^{-1}$ говорит о том, что все CO-группы являются концевыми. Молекулы I, II и III неполярны; диэлектрич. потерь при измерениях в разб. C_6H_6 нет. На основании этих данных I, II и III приписана «*транс*-симметричная» структура (Chatt, Williams, J. Chem. Soc., 1951, 3061) с галогенными мостиками: $OC(Cl)Pt(Cl)_2Pt(Cl)CO$. Взаимодействие I, II и III с нейтр. монодентатным аддендом (A) приводит к соединениям $PtCOX_2A$, а с нейтр. бидентатным аддендом (AA) — к $(PtCOXAA)+(PtCOX_3)^-$. Получены $PtCOCH_3As(C_6H_5)_2X_2$, $PtCO(n\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)J_2$ (IV), $(PtCONC_5H_4—C_5H_4NX)+(PtCOX_3)^-$ (V), $(C_5H_5NH)+(PtCOX_3)^-$ (IV). Присоединение более двух молекул адденда приводит к вытеснению CO и обра-

зованию $PtA_2X_2 \cdot C$ *n*-$CH_3C_6H_4NH_2$ эта р-ция не идет, и **IV** является сравнительно самым устойчивым комплексом. Это приписано слабому *транс*-влиянию *n*-$CH_3C_6H_4NH_2$. Все перечисленные карбонильные соединения неустойчивы по отношению к влаге и нагреванию. Наличие в ИК-спектрах **V** и **VI** полос поглощения в области 2000—2100 $см^{-1}$ подтверждает вывод, что группы CO в **I**—**III** концевые, так как в **V** и **VI** группы CO определенно являются концевыми. Н. Волькенау

22645. Изучение производных тетралина. IV. Взаимодействие оксима окситетралона с ионами металлов. Момосэ, Окура (テトラリン誘導體の研究○第 IV 報○オキシテトラロンオキシムと金屬イオンとの反應○百瀬勉，大倉洋甫），分析化學， Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 6, 332—335 (япон.; рез. англ.)

Получены 10 оксимов окситетралона и исследовано их взаимодействие с ионами Cu^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+}. Оксим с группой OH в положении 8 образует с этими ионами нерастворимые окрашенные осадки; оксим с группой OH не в положении 8 не дает осадков с этими ионами. Результаты анализа полученных соединений и их растворимость в $CHCl_3$ показывают, что это внутрикомплексные соединения. Оксим 8-окси-5-метокситетралона особенно легко взаимодействует с ионами металлов и может быть использован в капельном анализе. Хлороформные р-ры комплексов Cu^{2+} и Ni^{2+} окрашены в светло-желтый и светло-зеленый цвета с $\mu_{макс}$ при 378 и 395 *мμ*. Установлена линейная зависимость между поглощением и конц-ией, что можно использовать при колориметрич. определении Cu^{2+} и Ni^{2+}. Комплексы Co^{2+} оранжевые с μ (макс.) при 372 *мμ*; они постепенно переходят в темно-коричневые. Часть III см. РЖХим, 1957, 15653. В. Штерн

22646. Формазильные комплексы ряда тиофена. Сейхан, Фернелиус (Notiz über Formazylkomplexe der Thiophen-Reihe. Seyhan Muvaffak, Fernelius W. Conard), Chem. Ber., 1956, **89**, № 10, 2482—2483 (нем.)

N-фенил-N-[2-карбоксифенил]-C-[тиофенил-(2)]-формазан (**I**), темно-красные кристаллы, т. пл. 181—182° (разл.), получен из диазотированной антраниловой к-ты и фенилгидразона 2-тиофенового альдегида в щел. метанольном р-ре при 0°. Р-цией спирт. р-ров **I** с р-рами ацетатов Ni или Cu при кипячении получены комплексы $C_{18}H_{12}O_2N_4SM$, где M—Cu (**II**) или Ni (**III**). **II** — фиолетовые микрокристаллы, т. пл. 243—244° (разл.); **III** — темно-зеленые микрокристаллы, не плавящиеся при 320°. По мнению авторов, координационное число Cu и Ni в **II** и **III** равно трем. Строение **II** и **III** описано ф-лой *A* (см. РЖХим, 1956, 25404) с R—2-тиофенил. И. Рысс

22647. Кинетика образования внутрикомплексных соединений с 1,10-фенантролином. I. 1,10-фенантролинникело-ион. Марджерум, Быстров, Банкс (Kinetics of 1,10-phenanthroline chelation. I. Mono-(1,10-phenanthroline)-nickel (II). Margerum D. W., Bystroff R. I., Banks Charles V.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4211—4217 (англ.)

Спектрофотометрически исследована кинетика присоединения 1,10-фенантролина (Phen) к Ni(2+) в р-рах, содержащих $Ni(ClO_4)_2$ и $HClO_4$. Р-ция $Ni^{2+} + Phen \rightleftarrows NiPhen^{2+}$ бимолекулярна; константа скорости р-ции $k = ([H^+] + 0{,}0043)/(2{,}62[H^+] + 0{,}258) \cdot 10^5$ *л моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$. Это выражение соответствует двум возможным механизмам: а) образованию из Ni^{2+} и Phen промежуточного иона $[Ni(H_2O)_5(Phen)]^{2+}$, превращение которого в $[Ni(H_2O)_4(Phen)]^{2+}$ катализируется ионами H^+; б) образованию промежуточного иона $[Ni(H_2O)_5(PhenH)]^{3+}$ по р-ции $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ с $PhenH^+$. Константа скорости диссоциации $NiPhen^{2+}$ также растет с увеличением $[H^+]$. Константы образования $NiPhen^{2+}$, $Ni(Phen)_2{}^{2+}$ и $Ni(Phen)_3{}^{2+}$ равны соответственно $2{,}5 \cdot 10^{-9}$, $8 \cdot 10^{-9}$ и $2{,}8 \cdot 10^{-8}$. Константа образования $PhenH_2^{2+}$ из $PhenH^+$ и H^+ составляет ~5. И. Р.

22648. Эмпирические константы устойчивости ионных комплексов различных аденозинфосфатов с однозарядными катионами. Смит, Алберти (The apparent stability constants of ionic complexes of various adenosine phosphates with monovalent sations. Smith Rex M., Alberty Robert A.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 2, 180—184 (англ.)

Эмпирические константы устойчивости комплексов Li^+, Na^+ и K^+ с ортофосфатом (Ph) и аденозин-5-моно-, ди-, три- и тетрафосфатами (соответственно обозначенными AMP, AДP, ATP и AQP) вычислены из результатов потенциометрич. титрования $\sim 10^{-3}$ *M* к-т в присутствии 0,2 *M* одно-одновалентных электролитов. Смещение определяемого pK_a связано с комплексообразованием. Принимая, что $(н\text{-}C_3H_7)_4N^+$ не образует комплексов, авторы вычислили значения констант устойчивости (*K*) при 25° и ионной силе $\mu = 0{,}2$; для комплексов K^+ с Ph, AMP, AДP, ATP и AQP *K* равны соответственно $3{,}1 \pm 0{,}4$, $1{,}6 \pm 0{,}3$, $5{,}5 \pm 0{,}5$, $11{,}5 \pm 1{,}0$ и $19{,}5 \pm 1{,}0$; для комплексов Na^+ $4{,}0 \pm 0{,}4$, $2{,}9 \pm 0{,}4$, $6{,}7 \pm 0{,}5$, $14{,}3 \pm 0{,}4$ и $27{,}2 \pm 1{,}4$; для комплексов Li^+ $5{,}2 \pm 0{,}5$, $4{,}1 \pm 0{,}4$, $14{,}0 \pm 0{,}9$, $37{,}5 \pm 2{,}0$ и $80{,}0 \pm 3{,}5$. Устойчивость комплексов растет в ожидаемом на основании электростатич. соображений порядке: $Li^+ > Na^+ > K^+ > (CH_3)_4N^+ > (C_2H_5)_4N^+$ и $AQP^{5-} > ATP^{4-} > АДР^{3-} > Ph^{2-} > AMP^{2-}$. Для комплексов Ph с K^+, Na^+ и Li^+ величины *K* при 0° равны $1{,}2 \pm 0{,}3$, $1{,}2 \pm 0{,}3$ и $2{,}1 \pm 0{,}3$; для всех трех соединений $\Delta H \approx 6$ *ккал/моль* и $\Delta S \approx 24$ энтр. ед. И. Рысс

22649. Электрохимический метод получения гетерополисоединений. Спицын, Викт. И., Конева К. Г., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 5, 941—951

Электрохимический синтез фосфорновольфрамата Na (**I**), фосфорномолибдата Na (**II**), фосфорновольфрамовой (**III**) и фосфорномолибденовой к-т (**IV**), проведен в стеклянном электролизере с пористой диафрагмой и Pt-катодом и Pt-анодом (являющимся одновременно мешалкой). Катод погружен в 0,1 н. NaOH. Для получения **I** анодное пространство заполняли 0,5 *M* р-ром Na_2WO_4 с добавкой безводн. H_3PO_4. Синтез производили при плотности тока 0,083 или 0,33 *а/см*^{2}, охлаждая электролизер проточной водой, чтобы т-ра не превышала 50°. Значение pH анолита понижалось от 10,5 в начале до 2,2 в конце опыта. По окончании опыта анолит выпаривали на водяной бане до $^1/_3$ первоначального объема и помещали в эксикатор над H_2SO_4. Через 4—5 дней выпадали блестящие октаэдрич. кристаллы, состав которых после высушивания отвечал ф-ле $3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot 30H_2O$. Если производить синтез при 80—90°, то в результате частичного гидролиза насыщ. соединений образуются ненасыщ. гетерополисоединения. Смесь насыщ. и ненасыщ. гетеросоединений образуется также при электролизе смеси Na_2WO_4 с избытком H_3PO_4 при pH 2,0—2,5. В качестве исходных продуктов для синтеза **I** наряду с Na_2WO_4 пригодны пара- и метавольфраматы Na. Свободную **III** получали электролизом смеси Na_2WO_4 и H_3PO_4 при pH < 1 и отношении P : W = 1 : 6. После выпаривания анолита на водяной бане до $^1/_2$ первоначального объема р-р помещали в эксикатор над P_2O_5. Через 6—8 дней выделялись бесцветные прозрачные октаэдрич. кристаллы состава $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot 39H_2O$. **II** и **IV** синтезировали в условиях, аналогичных описанным для **I** и **III**. Н. Полянский

22650. О факторах, определяющих направление реакций замещения во внутренней сфере комплексных соединений. Фридман Я. Д., Адамкулов К., Тр. Ин-та химии АН КиргССР, 1956, вып. 7, 39—50

Основываясь на представлениях о внутримолекулярных окислительно-восстановительных потенциалах (ОВП) (Гринберг А. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1943, 350; РЖХим, 1954, 30449; Фридман Я. Д., Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1949, вып. 29, 352; Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, вып. **26**, 179; РЖХим, 1955, 7363, 51733), авторы доказывают, что направление р-ций замещения во внутренней сфере комплексных соединений зависит от нормальных ОВП замещаемых и замещающих ионов и групп, причем, если в результате р-ций замещения не изменяется тип соединений, справедливо ур-ние $\lg k = \alpha(E^0_y - E^0_x)$, где k — константа равновесия р-ции замещения, E^0_x — ОВП замещаемого и E^0_y — ОВП замещающего аддендов, α — постоянная величина для данного типа соединений. Для эксперим. подтверждения указанных выводов методом потенциометрич. титрования изучены р-ции комплексов K_2SbX_5 (X—Cl, Br, J) и $NaSbJBr_3$ (**I**) с $Na_2S_2O_3$ (**II**). Установлено образование соединения состава $K_3Sb(S_2O_3)_3$, которое было выделено в виде бесцветных кристаллов. Р-ция замещения идет по схеме $SbX_5^{2-} + 3S_2O_3^{2-} \rightleftarrows Sb(S_2O_3)_3^{3-} + 5X^-$ (1), причем показатели констант окислительно-восстановительного распада комплексов pK', пропорциональные константам равновесия р-ций замещения, соответственно равны 43,5; 27,65 и 4,97. Равновесие р-ции (1) равномерно смещается слева направо с ростом разности $(E^0_x - E^0_y)$, о чем свидетельствует линейная зависимость $\lg K'$ от нормального ОВП галогена. На кривой потенциометрич. титрования **I** р-ром **II** обнаружены 3 точки перегиба, соответствующие молярным отношениям **I** : **II** = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 и свидетельствующие о постепенном замещении ионов X^- ионами $S_2O_3^{2-}$, причем в ходе р-ции образования тиосульфата Sb возникают 2 промежуточных продукта состава $NaSbJBr(S_2O_3)$ (**III**) и $Na_2SbJ(S_2O_3)_2$ (**IV**). Оба в-ва выделены из р-ров; **III** представляет собой мелкие светло-желтые игольчатые кристаллы, $n = 1{,}718$; **IV** — хлопьевидный осадок, малорастворимый в H_2O, неустойчивый, легко разлагающийся в кислой среде. Показано, что при р-ции **I** с **II** в первую очередь замещается Br, как обладающий положительным ОВП.

Д. Трифонов

22651. Окисление и восстановление. Ружо, Гриньяр (Oxydation et réduction. Rougeot Louis, Grignard Roger Victor), Inform. scient., 1956, **11**, № 2, 46—52 (франц.)

22652. Взаимодействие ионов индия с ионами арсенита в водных растворах. Нижник А. Т., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 4, 441—445

В связи с наблюдениями, что присутствие As мешает выделению In с помощью металлич. Zn, а также полярографич. определению In, изучено взаимодействие ионов In^{3+} и AsO_3^{3-} в водн. р-ре. Измерялась высота полярографич. волны 0,0047 *M* р-ра In^{3+} в среде 0,1 н. HCl и 0,1 н. KCl, при введении Na_3AsO_3. Увеличение конц-ии AsO_3^{3-} снижает высоту волны In^{3+}; зависимость последней от конц-ии AsO_3^{3-} выражается кривой с перегибом вблизи точки, соответствующей эквимолярному отношению компонентов. Аналогичная зависимость наблюдается для 2-й волны AsO_3^{3-} при введении In^{3+}. Автор объясняет результаты образованием мало диссоциированного арсенита индия, возможно, $InAsO_3$.

А. Бабко

22653. Реакция между трехвалентными церием и кобальтом. Часть I. Перхлораты. Сатклифф, Уибер (The reaction between cerium (III) and cobalt (III). Part I. The perchlorates. Sutcliffe L. H., Weber J. R.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 9, 1225—1234 (англ.)

Спектрофотометрически исследовано равновесие $Ce^{3+} + ClO_4^- \rightleftarrows CeClO_4^{2+}$; при ионной силе $\mu = 1{,}14$ $\Delta H^0 = -17 \pm 2$ *ккал* и $\Delta S^0_{298} = -57 \pm 7$ энтр. ед.; при $\mu = 5{,}11$ $\Delta H^0 = -14 \pm 2$ *ккал* и $\Delta S^0_{298} = -48 \pm 7$ энтр. ед. Спектрофотометрически найдено, что для равновесия $Co^{3+} + H_2O \rightleftarrows CoOH^{2+} + H^+$ при $\mu = 1$ $\Delta H^0 = 10 \pm 2$ *ккал*, $\Delta F^0_{298} = 2{,}5 \pm 0{,}1$ *ккал* и $\Delta S^0_{298} = 25 \pm 7$ энтр. ед.; отсюда для р-ции $Co^{3+} + OH^- \rightleftarrows CoOH^{2+}$ вычислены $\Delta H^0 = -3{,}5 \pm 2$ *ккал*, $\Delta F^0_{298} = -16{,}6 \pm 0{,}1$ *ккал* и $\Delta S^0_{298} = 44 \pm 7$ энтр. ед. Кинетика р-ции восстановления Co (3 +) действием Ce (3 +) изучена спектрофотометрически по уменьшению оптич. плотности при 605 *мμ*, определяемой конц-ией Co (3 +). Стадией, определяющей скорость процесса, является р-ция $CoOH^{2+} + CeClO_4^{2+} \rightarrow Co(2+) + Ce(4+)$. Энергия и энтропия активации этой р-ции равны 19±2 *ккал* и 14±7 энтр. ед.

И. Рысс

22654. О распределении нитрата четырехвалентного церия и некоторых нитратов других элементов между азотнокислым раствором и эфиром. Серебренников В. В., Падалка М. А., Левин И. С., Уч. зап. Томский ун-т, 1955, № 26, 26—43

Ce(4+) экстрагируется эфиром из азотнокислых р-ров в виде к-ты $H_2[Ce(NO_3)_6]$, среднее значение константы нестойкости которой найдено равным 18,9. Добавки солей различных металлов оказывают существенное влияние на экстрагируемость эфиром нитратов Ce(4+), Th(4+) и UO_2^{2+}. Установлено, что если конц-ия добавки нитрата в 2—3 раза меньше, чем HNO_3, то по уменьшающемуся влиянию на экстракцию Ce(4+) из 3 *M* HNO_3 катионы располагаются в ряд: $Li^+ > Na^+ > Ag^+ > Cu^{2+} > H^+ > K^+ > Ni^{2+} > Mg^{2+}, Cd^{2+} > Zn^{2+} > Rb^+ > Pb^{2+} > Ba^{2+} > Cs^+$. Если конц-ии добавки и HNO_3 равны между собой, то справедлив ряд: $Li^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Al^{3+}$, $Fe^{3+} > Ce^{3+} > Mg^{2+} > Co^{2+} > Hg^{2+} > K^+ > Zn^{2+} > Ni^{2+} > H^+ > Cd^{2+} > NH_4^+$. Если р-ры, 3 н. по HNO_3, насыщены соответствующими добавками, то ряд уменьшающегося влияния добавки таков: $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > NH_4^+ > Cd^{2+} > K^+ > H^+ > Ba^{2+} > Cs^+ > Pb^{2+}$. Подобные ряды приводятся и для распределения $Tn(NO_3)_4$ между азотнокислыми р-рами и эфиром. Обсуждая положение катионов в приведенных рядах, авторы объясняют действие добавок возможностью образования нитратами акво- и ацидокомплексов; установлена также связь между поляризационными характеристиками катионов добавок и переходом экстрагируемого комплекса в эфирный слой.

Н. Полянский

22655. Выделение водорода при растворении сплавов титан-кислород во фтористоводородной кислоте и состав сплавов Ti-O. Страуманис, Чжэн, Шлектен (Hydrogen evolution from dissolving titanium-oxygen alloys in hydrofluoric acid and the constitution of Ti-O alloys. Straumanis M. E., Cheng C. H., Schlechten A. W.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 8, 439—441 (англ.)

Сплавы Ti-O, полученные нагреванием порошков Ti и TiO_2 в вакууме при 1100—1400°, растворяются в HF по р-ции $TiO_x + 3HF \rightarrow TiF_3 + xH_2O + 0{,}5(3 - 2x)H_2$ с максим. значением $x = 1{,}5$, откуда следует, что Ti_2O_3 растворяется без выделения H_2. Сплавы с $x > 1{,}5$ в HF нерастворимы. Р-р продолжает выделять H_2 даже после полного растворения образца, что авторы объясняют протеканием очень медленной р-ции $2TiF_3 + 2HF \rightarrow 2TiF_4 + H_2$. По мнению авторов, сплавы TiO_x представляют собой не твердые р-ры Ti и O, а твердые р-ры Ti и его окислов.

Д. Трифонов

22656. Взаимодействие окиси тория с его хлоридом в солевых расплавах. Смирнов М. В., Ивановский Л. Е., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 6, 1843—1849

При нагревании эквимолярных кол-в ThO_2 (I) и $ThCl_4$ (II) в атмосфере Ar образуется $ThOCl_2$ (III). Выход III возрастает по мере увеличения продолжительности нагревания смеси при 840°, достигая 100% по истечении 18 час. III представляет собой волокнистую кристаллич. массу с шелковистым блеском, не плавящуюся при 840°. На воздухе III менее гигроскопичен, чем II. В воде III растворяется с разогреванием и шипением. III и ThO_2 или совершенно нерастворимы или имеют очень ограниченную растворимость в смешанных фторидно-хлоридных расплавах. При нагревании $> 700°$ и давл. $\sim 10^{-2}$ *мм* рт. ст. III разлагается на I и II, причем последний сублимируется. В расплавленной эвтектич. смеси LiCl и KCl I и II не взаимодействуют при 840°, если расплав содержит < 10 вес.% II. При высоких конц-иях II взаимодействие имеет место, но выход III не достигает теоретического. По предположению авторов, в р-цию в основном вступает II, проникший в поры массы I с пропитавшим ее вначале расплавом. Поэтому, увеличение конц-ии II в расплаве, повышение т-ры, перемешивание реакционной смеси и уменьшение размера частиц I вызывают возрастание скорости р-ции. При введении в расплав хлорида щел. металла III разлагается в тем большей степени, чем меньше конц-ия образующегося II. Если конц-ия II < 10 вес.%, то III распадается нацело. С применением метода электролиза показано, что в хлоридных расплавах, находящихся в контакте с III, катионы ThO^{2+} не образуются. Н. Полянский

22657. Реакции с N^{15}. XXII. Разложение азида азотистой кислотой и образование азида из закиси азота и амида натрия. Клузиус, Кнопф (Reaktionen mit N^{15}. XXII. Die Zersetzung von Azid mit Salpetriger Säure und die Azid-Bildung aus Distickstoffoxyd und Natriumamid. Clusius Klaus, Knopf Herbert), Chem. Ber., 1956, 89, № 3, 681—685 (нем.)

В дополнение к ранее полученным результатам (РЖХим, 1955, 15905) сообщается, что при взаимодействии NaN_3 с $NaN^{15}O_2$ в р-ре CH_3COOH избыток N^{15} переходит целиком в N_2O по схеме: $\underset{a}{N}\ \underset{в}{N}\ \underset{a}{N} + HNO_2 \rightarrow [\underset{a}{N}\ \underset{в}{N}\ \underset{a}{N}\ \underset{c}{N}\ O] \rightarrow \underset{a\ в}{NN} + \underset{a\ c}{NN}O$. При получении NaN_3 из $NaNH_2$ и N_2O, меченной по одному из атомов N, при 170—190° образуется смесь изотопизомеров азида (РЖХим, 1956, 15601). Так, с $N^{15}N^{14}O$ получается 25% $NaN^{14}N^{14}N^{15}$ и 75% $NaN^{14}N^{15}N^{14}$. Установлено, что даже после 10-минутного нагревания $RbN^{14}N^{15}N^{15}$ при 350° отсутствует обмен между крайним и средним атомами азота. Часть XXI см. РЖХим, 1957, 18871. В. Майминд

22658. К вопросу о восстановлении пятиокисей ниобия и тантала водородом. Лапицкий А. В., Симанов Ю. П., Артамонова Е. П., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 4, 641—649

При т-рах $> 600°$ H_2 начинает восстанавливать Nb_2O_5 (I), причем наиболее интенсивно процесс идет при 800°. Сначала образуется NbO_2 (II), при высоких т-рах в атмосфере H_2 переходящий в NbO. При 800° еще не происходит полного превращения I в II. При 1000 и 1100° в результате восстановления I образуются смеси I с II. При 1200° I нацело восстанавливается до NbO за 50 час. Чем выше т-ра предварительного прокаливания I, тем труднее I восстанавливается. Увеличение скорости газового потока в интервале 4,8—12 *л/час* не влияет на степень восстановления, но заметно ускоряет процесс. Очень чистая Ta_2O_5 (III) не восстанавливается H_2 даже при 1200°. Однако в «гомогенных» смесях III и I имеет место значительное восстановление III до TaO_2. Для получения таких «гомогенных» препаратов I + III исходят из эквимолярных смесей р-ров ниобата Na (соль 7 : 6) и танталата Na (соль 4 : 3), из которых осаждают смесь I + III. Осадок тщательно промывают и прокаливают на воздухе при 900 и 1200° до постоянного веса. В описанных ранее условиях (РЖХим, 1956, 12380) степень восстановления III, вычисленная в предположении о полном переходе I в II, равна 70%. Продукт восстановления в основном состоит из одной фазы, кристаллизующейся в решетке типа рутила с параметрами *a* и *c* соответственно $4{,}77_5$ и $3{,}01_9$ kX и представляющей собой, по-видимому, твердый р-р II и TaO_2. В «гетерогенной» смеси I + III в тех же условиях восстанавливается только $\sim 20\%$ III. Если восстановление смесей I + III производить при 1200°, то «гомогенные» и «гетерогенные» препараты ведут себя одинаково, образуя продукт с тождественными рентгенограммами. Этим опровергается мнение (Ruff O., Thomas F., Z. anorgan. Chem., 1926, 156, 213), что III в гетерог. смесях I + III не восстанавливается. Н. Полянский

22659. Изучение изотопного обмена между газообразным кислородом и сульфатами щелочных элементов при высокой температуре. Спицын Викт. И., Фиников В. Г., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 3, 491—494

С целью сравнения прочности связи O в сульфатах щел. металлов изучен изотопный обмен между газообразным O_2 и сульфатами. Определение степени обмена производилось путем пропускания O_2, полученного электролизом содержащей 1,3 ат.% O^{18} воды, над нагретыми солями и анализа O_2 в масс-спектрометре после р-ции. Число атомов O, подвергшихся обмену за 7 час. при 742—772°, в 10—100 раз больше, чем рассчитанное число атомов O, находящихся на поверхности кристаллов; на этом основании авторы приходят к выводу, что обмен сопровождается диффузией O^{18} в глубь решетки. Отнесенная к 1 $м^2$ поверхности относительная способность к обмену сульфатов Li, Na, K, Rb и Cs характеризуется величинами 2,7; 0,6; 0,3; 2,1; 0,9; энергия активации изотопного обмена равна соответственно 39, 54, 57, 40 и 24 *ккал/моль*. Для Na_2SO_4, K_2SO_4 и Cs_2SO_4 обнаружена аномальная зависимость степени обмена от т-ры, которая может быть связана с полиморфными превращениями. Степень изотопного обмена изменяется в ряду сульфатов таким же образом, как и многие хим. и физ. свойства — с экстремумом у средних членов ряда, что может быть объяснено на основании представлений о взаимном влиянии атомов (Спицын Викт. И., Ж. общ. химии, 1947, 17, 11; 1950, 20; 550). По мнению авторов, обмен происходит тем быстрее, чем меньше хим. прочность соединений. И. Слоним

22660. Исследование изотопного обмена между тяжелой водой и некоторыми аквополисоединениями вольфрама. Спицын Викт. И., Березкина Ю. Ф., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 6, 1088—1091

Исследован изотопный обмен дейтерия и водорода между водой, содержащей $\sim 2{,}3$ мол.% D_2O, и различными гидратами паравольфрамата $Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot xH_2O$ (I) и метавольфрамата $Na_2W_4O_{13} \cdot yH_2O$ (II). Обмен между водой и I с $x = 27{,}43$ происходит быстро: при 20° за 2 часа обменивается 40% воды I, за 12 час. 100%. При 100° скорость обмена возрастает: за 1 час обменивается 17,5 молекулы воды I. Для I с $x = 9{,}4$ лишь нагревание до 100° делает способными к обмену 2,7 молекулы H_2O. I с $x = 4$, 3 и 2 не обмениваются с водой. У II с $y = 9{,}5$ при 20° практически мгновенно обмениваются с водой 70—80% H_2O. Оставшаяся вода обменивается только через 336 час. При 100° вся вода обменивается за 1 час. В II с $y = 4{,}1$ и 2 совсем не вступают в обмен 1,5 молекулы H_2O.

Авторы заключают, что распределение воды в анионе I имеет такой характер, при котором дейтерий легко проникает к любой молекуле связанной воды. Опыты не подтверждают наличия 2 или 3 форм различно связанной воды, как требует координационная ф-ла. Частичное удаление воды из I приводит к такому изменению строения аниона, при котором не все молекулы связанной воды оказываются доступными для обмена. Авторы считают возможным, что здесь играет роль экранирующее действие вольфрамат-ионов наружной оболочки частично обезвоженного аниона. В II внутренняя часть аниона, по-видимому, содержит так много вольфрамат-ионов, что связанная с ними вода трудно доступна для обмена.

Ю. Муромский

22661. **О продуктах взаимодействия между ферри- и сульфид-ионами. Агте А. Н.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 35, 3—28

На основании крит. обзора литературных данных относительно существования и условий образования Fe_2S_3, а также собственных опытов по выяснению состава соединений, образующихся при взаимодействии р-ров солей Fe^{3+} и сульфидов щел. и щел.-зем. металлов, автор полагает, что при взаимодействии ионов Fe^{3+} и S^{2-}, взятых в отношении, меньшем, равном или большем, чем 2 : 3, образуется только Fe_2S_3 согласно ур-ниям: $2FeCl_3 + 6(NH_4)_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 6NH_4Cl + 3(NH_4)_2S$; $2FeCl_3 + 3(NH_4)_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 6NH_4Cl$ и $4FeCl_3 + 3(NH_4)_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 6NH_4Cl + 2FeCl_3$. Ввиду наличия при указанном взаимодействии некоторого кол-ва гидролизной к-ты возможно одновременное образование соли Fe^{2+} за счет р-ций: $Fe_2S_3 + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2S + S$ и $2Fe^{3+} + H_2S \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H^+ + S$, причем увеличение кол-ва соли Fe^{2+} с одновременной убылью Fe_2S_3 возрастает с ростом отношения $Fe^{3+} : S^{2-}$ и при отношении 19 : 1 осадок Fe_2S_3 при кипячении исчезает. При прибавлении к образующемуся р-ру щел. сульфида в кол-ве, соответствующем содержанию Fe^{3+} и Fe^{2+}, образующийся осадок наряду с Fe_2S_3 содержит и FeS. Отсюда автор заключает, что образование FeS за счет S^{2-} и Fe^{3+} возможно только при переходе от реагирования между этими ионами в слабокислой или в кислой среде к сульфидно-щел. среде. Однако при дальнейшем прибавлении $(NH_4)_2S$ FeS снова переходит в Fe_2S_3 по схеме: $2FeS + S + (NH_4)_2S \rightarrow 2FeS + (NH_4)_2S_2 \rightarrow Fe_2S_3 + (NH_4)_2S$. Автор считает, что при взаимодействии между Fe^{3+} и S^{2-} ни при каких отношениях между ними не происходит непосредственного образования FeS. При прибавлении р-ра соли Fe^{3+} к избытку $(NH_4)_2S$ образование FeS не имеет места даже в качестве промежуточного продукта р-ции.

Д. Трифонов

22662. **О разложении оксалатов кобальта и никеля. Булле, Давид** (Sur la décomposition des oxalates de cobalt et de nickel. Boullé André, David Robert), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 5, 495—498 (франц.)

Разложение $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (I) и $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (II) происходит в 2 этапа: 1) разложение с образованием CoO или NiO и 2) восстановление окислов до металлов выделяющимся CO. Опыты с I проводились при т-рах ниже и выше 375° в вакууме. Отмечено влияние кол-ва разлагаемого I на состав продуктов. Если I брать в кол-ве нескольких миллиграммов, то разложение его при 300° дает продукт, рентгенограмма которого соответствует CoO, прокаливание такого продукта при 425—500° приводит к появлению на рентгенограмме линий β-Co, устойчивого при высоких т-рах. При разложении малых кол-в I образуется смесь CoO и Co; при 500° это неустойчивое состояние превращается в β-Co. При кол-ве I ~ 1 *г* разложение приводит к образованию α-Co и β-Co. Продуктом разложения при т-ре > 375° является только β-Co. Результаты, полученные при разложении II, идентичны результатам для I, за исключением того, что Ni образует только одну модификацию и кол-во II роли не играет.

Д. Трифонов

См. также: Элементы и простые в-ва 23359, 23727, 23749, 23759, 23870. Строение и св-ва молекул и кристаллов 22422, 22042, 22045, 22052—22054, 22056, 22060, 22063, 22064, 22068, 22070, 22071, 22072, 22326, 22387. Кинетика и механизмы неорг. р-ций 22374—22381, 22383—22385. Комплексные соед. 21951, 22000—22003, 22005, 22010, 22077, 22335, 22337, 22520—22522, 22555, 23004, 23347, 23351, 23353—23355. Силикат и др. системы: 23097. Синтез неорг. соед. 22428, 23705, 23741, 23744, 23746, 23750, 23758, 23873. Др. вопр. 23098

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы: *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

22663. **О природе облаков Венеры. Довилье** (Sur la nature des nuages de Vénus. Dauvillier Alexandre), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 18, 1257—1258 (франц.)

По мнению автора, в состав атмосферы планет, кроме CO_2 и паров воды, входит космич. азот. Белые облака, наблюдаемые в атмосфере Венеры, представляют собой дымообразный NH_4NO_2, образовавшийся под действием электрич. разрядов по р-ции $N_2 + 2H_2O \rightleftarrows NH_4NO_2$, при > 50° NH_4NO_2 диссоциирует на азот и пары воды. Таким образом, под влиянием атмосферной конвекции имеет место непрерывный цикл. Образование подобных облаков на Марсе, вероятно, невозможно вследствие малой упругости паров H_2O, несмотря на наличие в этой атмосфере космич. азота.

Л. Афанасьева

22664. **Природные радиоуглеродные измерения с ацетиленовым счетчиком. Зюсс** (Natural radiocarbon measurements by acetylene counting. Suess Hans E.), Science, 1954, **120**, № 3105, 5—7 (англ.)

22665. **Химический нагрев в метеоритах. Юри, Донн** (Chemical heating for meteorites. Urey Harold C., Donn Bertram), Astrophys. J., 1956, **124**, № 1, 307—310 (англ.)

Изучение метеоритов показало, что для образования железо-силикатной фазы и иногда встречающихся в метеоритах алмазов необходимы высокое давление и т-ра, чего радиоактивный нагрев не обеспечивает. Высказывается предположение, что при аккумуляции первичной планеты содержалось большое кол-во неустойчивых компонентов, которые при соответствующих р-циях могли дать необходимое тепло и давление; подобные р-ции могли происходить неоднократно.

Л. Флерова

22666. **Заметки о минералогии метеоритов. Юдин И. А.,** Тр. Свердл. горн. ин-та, 1956, вып. 26, 133—137

Статья включает 2 сообщения. 1. Впервые достоверно установлено наличие ильменита в метеоритах СССР. Редкие зерна и выделения ильменита присутствуют в серой и черной разновидностях хондрита Севрюково. Наибольшее содержание ильменита установлено в ахондрите Юртук, полированный шлиф которого (160 *мм*²) содержит 0,4 об.% ильменита. Результаты частного хим. анализа хондрита: TiO_2 0,36, Cr_2O_3 0,39%. Приведены 4 микрофотографии. 2. Сообщается об образовании магнетита при дроблении железного метеорита Сихотэ-Алинь. Кол-во зерен магнетита в пробе достигает 4—5 об.%. Установлено, что магнетит образовался за счет никелистого железа в результате тепловой энергии, выделившейся при ударе метеорита о поверхность земли.

Р. Хмельницкий

22667. Изменения содержания двуокиси углерода в атмосфере. Фонселиус, Королёв, Верме (Carbon dioxide variations in the atmosphere. Fonselius Stig, Koroleff Folke, Wärme Karl-Erik), Tellus, 1956, **8**, № 2, 176—183 (англ.)

Продолжая свои исследования (РЖХим, 1956, 19560), авторы приводят результаты анализа образцов CO_2, собранных на 15 станциях в Финляндии, Дании, Норвегии и Швеции в течение 1955 г. Средние содержания по отдельным станциям колеблются в пределах $3{,}19—3{,}47 \cdot 10^{-4}$%, среднее для всех станций (504 анализа) $3{,}29 \cdot 10^{-4}$%. Приведены графики изменения содержания CO_2 по месяцам и временам года и составлены синоптич. карты. Полученные результаты сравниваются с данными предыдущих лет.

Р. Хмельницкий

22668. Связь между атмосферной концентрацией и выпадением радиоактивных продуктов деления. Блиффорд, Локхарт, Бос (Relationship between air concentration of radioactive fission products and fallout. Blifford I. H., Lockhart L. B., Baus R. A.), Nature, 1956, **177**, № 4517, 990—992 (англ.)

В течение декабря 1954 г.— мая 1955 г. в Вашингтоне измерялась атмосферная и выпадающая радиоактивность. После атомных испытаний было отмечено резкое увеличение скорости выпадения радиоактивных продуктов из верхних слоев атмосферы: за одну неделю 65% от выпадения за весь период наблюдений. В некоторых случаях дождь вызывал пропорционально большее повышение концентрации радиоактивности в воздухе, чем в осадке.

А. Чемоданов

22669. Аэрономическая проблема окислов азота. Николе (The aeronomic problem of nitrogen oxides. Nicolet Marcel), J. Atmos. and Terr. Phys., 1955, **7**, № 3, 152—169 (англ.)

Диссоциация молекул N_2 обусловлена его фотоионизацией под действием УФ-лучей в слое *F* и имеет отклонения от условий фотохим. равновесия. В слое *E* фотоионизация происходит под действием рентгеновских лучей и дает максим. образования атомов N, ≈ 1000 на *см*³ в сек. Средняя продолжительность жизни атома N перед формированием молекул в слое короче, чем в слое *F*, и отклонение от фотохим. равновесия менее резкое, чем в верхних слоях. Теоретич. вычисления, сделанные на основании проведенного изучения, показали, что конц-ия NO на высоте 80 *км* $1 \cdot 10^8$ *см*$^{-3}$ (или $5 \cdot 10^8$), а на высоте 65 *км* $1 \cdot 10^9$ *см*$^{-3}$ (или $5 \cdot 10^9$). На высоте ниже 70 *км* конц-ия NO выше конц-ии O_3. Максим. образование молекул NO происходит в слое *E*, который содержит максим. конц-ии атомарного O. Вертикальное перемещение атомов N зависит от диффузионного и атмосферного движения и не может быть определено, исходя из ур-ния равновесия диссоциации. Отклонений от условий фотохим. равновесия для молекул NO_2 не наблюдалось, так как продолжительность их жизни в солнечной атмосфере очень короткая (200 сек.). N_2O в мезосфере не играет никакой роли.

А. Фихман

22670. Ядерная физика и измерение возраста органических образцов с помощью радиоактивного углерода. Врис (Physique nucléaire et mesure de l'âge d'échantillons organiques à l'aide du carbone radioactif. Vries Hl. de), Suisse horlog., 1956, **71**, № 1, 7—11 (франц.)

Описана методика, применяемая в лаборатории Гронингенского университета в Голландии. Углерод исследуемого образца переводят в CO_2, тщательно очищают и используют для наполнения счетчика. Последний экранируется толстым слоем Pb или Fe и системой счетчиков, включенной по схеме антисовпадений. Необходимое кол-во углерода$\sim$0,5 *г*. Произведены измерения возраста более 500 образцов с целью исследования погружения нидерландского берега. Полученные данные дают возможность сделать ряд выводов относительно скорости погружения в прошлом и в настоящее время.

Л. Афанасьева

22671. Новые определения возраста пегматитов Боб Ингерсолл, Кистон, Южная Дакота. Уэтерилл, Тилтон, Дейвис, Олдрич (New determinations of the age of the Bob Ingersoll pegmatite, Keystone, S. Dakota. Wetherill G. W., Tilton G. R., Davis G. L., Aldrich L. T.), Geochim. et cosmochim. acta., 1956, **9**, № 5-6, 292—297 (англ.)

Определен возраст минералов из шахты Боб Ингерсолл № 1 различными методами. Возраст уранинита состава в %: $64{,}55 \pm 0{,}64$ U, $2{,}93 \pm 0{,}04$% Th; $17{,}01 \pm 0{,}5$ Pb равен (в млн. лет): по методу U^{238}/Pb^{206} 1580 ± 30, U^{235}/Pb^{207} 1600 ± 20, Pb^{207}/Pb^{206} 1630 ± 30, Th^{232}/Pb^{208} 1440 ± 75. Изотопный состав свинца в уранините (в %): Pb^{204} $0{,}00045 \pm 0{,}00007$, Pb^{206} $15{,}28 \pm 0{,}30$, Pb^{207} $1{,}517 \pm 0{,}037$, Pb^{208} $0{,}213 \pm 0{,}005$. Определенный методом Rb/Sr возраст лепидолита (4 анализа 2 образцов) равен 1890, 2080 ± 100, 2040 ± 100, 2025 ± 100; мусковита 2130 ± 100; калиевого полевого шпата 1970 ± 150. Определенный по методу K/Ar (соотношение ветвей распада 0,100) возраст лепидолита 1500 ± 70, мусковита 1650 ± 80, калиевого полевого шпата 1210 ± 50. Авторы считают, что обычно применяемая постоянная распада Rb неточна. Занижение величины возраста по методу K/Ar, вероятно, объясняется потерей Ar в минерале.

Р. Хмельницкий

22672. Вариации в относительной распространенности изотопов бора в природе. Парвель, Убиш, Викман (On the variations in the relative abundance of boron isotopes in nature. Parwel A., Ubisch H. v., Wickman F. E.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **10**, № 3, 185—190 (англ.)

Масс-спектрометрически (с точностью $\sim 0{,}2$%) определялся изотопный состав B в 43 образцах минералов и морской воды. Средний ат. вес B в морской воде (3 образца) оказался на 2‰ выше, чем во всех исследованных минералах. Для выделения B применялась экстракция H_2BO_3 эфиром из слабокислых р-ров. Контрольными опытами установлено, что процесс экстракции не приводит к фракционированию изотопов B. В масс-спектрометр B вводился в виде BF_3, который получался путем разложения KBF_4, нагретого до 800° ВЧ-токами. Рассматриваются пути избежания ошибок, связанных с хим. агрессивностью BF_3.

Б. Каплан

22673. Месторождения радиоактивного флюорита. Цешке (Radioaktive fluorit-lagerstätten. Zeschke Günter), Neues Jahrb. Mineral Monatsh., 1956, № 3, 59—67 (нем.)

Сообщаются результаты исследования месторождений флюорита, предпринятого в ряде стран в поисках атомного сырья. В большинстве флюоритовых месторождений обнаружены урановые минералы, хотя и в малых кол-вах. Дана геолого-минералогич. и экономич. характеристика этих месторождений. Постоянным спутником урановых минералов является фиолетовый флюорит, окраска которого вызвана радиоактивным излучением. Вследствие слабости β- и γ-излучения радиометрич. работы могут быть проведены здесь только с помощью α-счетчиков. Сообщены последние кондиции для урановых месторождений (в % U_3O_8): 10*m* — 10, 20*m* — 4—6, 50*m* — 2—3, 100 *m* — 1—2, 10 000 *m* — 0,5. Л. Афанасьева

22674. Иттрий в цирконе. Деннен, Шилдс (Yttria in zircon. Dennen W. H., Shields Ross), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 7—8, 655—657 (англ.)

Предполагая постоянное распространение иттрия в цирконе на основе структурного сходства YPO_4 и $ZrSiO_4$, авторы исследовали 15 цирконов из различных месторождений. Иттрий определялся спектральным путем по линии Y 3216 A (Ahrens, L. H., Quantitative Spectrochemical Analysis of Silikates, Pergamon Press, London, 1954, p. 33), с величиной вероятной ошибки от ± 0,1 до ± 0,8 абс. %. В исследованных образцах содержание U_2O_3 колеблется от 1,6 до 4,3% (малакон). Как показали 3 серии дополнительных анализов, электромагнитная фракция циркона содержит больше Y_2O_3 (3,0—4,7%), чем неэлектромагнитная фракция (2,3—2,5%). Г. Воробьев.

22675. К вопросу о положении Sb в гидротермальных рудных месторождениях. Штемпрок (K otázce postavení antimonu na hydrothermálních rudních ložiskách. Stemprok Miroslav), Časop. mineral. a geol., 1956, **1**, № 3, 291—292 (чеш.)

22676. К петрографии зон околорудных изменений в эффузивных породах. Мирходжаев И. М., Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1955, вып. 8, 241—250

Измененные породы располагаются по простиранию рудных зон, залегающих в туфах и туфолавах кварцевых порфиров и андезито-дацитовых порфирах и их туфах. В туфах кварцевых порфиров выделяются 2 явно выраженные зоны изменений: зона слабой серицитизации и зона кальцитизации, серицитизации и пиритизации. Изменение андезито-дацитовых порфиров выражается в серицитизации, эпидотизации, хлоритизации, пелитизации, альбитизации, кальцитизации, окварцевании, мусковитизации, пиритизации, биотизации и десерицитизации. Происходит удаление одних компонентов породы и привнос других. Так, при серицитизации идет привнос H_2O и K_2O и вынос Na_2O. Привнос K_2O возможен и при десерицитизации при образовании больших кол-в серицита, хлорита и других минералов. Главными типами изменения являются серицитизация, хлоритизация и окварцевание, придающие породе новые свойства: активность в метасоматич. процессах, пористость и т. д. Сульфиды приурочены главным образом к серицитизированным зонам, и их отложение связано с процессом десерицитизации вмещающих пород. А. Попов

22677. Шошониты Боргойской впадины (Селенгинская Даурия). Белов И. В., Изв. АН СССР, сер. геол., 1956, № 7, 102—107

Описаны кайнозойские анальцимовые вулканогены, образующие куполовидные или террасовидные возвышенности, поднимающиеся на 30—35 *м* над степной поверхностью. Результаты изучения двух образцов, минералогич. состав (в об. %): плагиоклаз 53,1; 45,1; титан-авгит 12,3; 17,1; К-полевой шпат 8,8; 6,7; анальцим 9,2; 4,8; натролит 5,7; 5,7; Хим. состав (в %): SiO_2 49,72; 50,12; TiO_2 2,61; 2,02; Al_2O_3 16,89; 17,96; Fe_2O_3 6,96; 6,01; FeO 2,32; 2,60; MgO 2,87; 3,28; CaO 5,38; 5,83; MnO 0,11; 0,11; Na_2O 3,46; 3,64; K_2O 2,10; 2,19; P_2O_5 0,92; 0,86; F 0,13; 0,11; SO_3 0,12; 0,01; Cl 0,58; —; H_2O 2,30; 1,80; потеря при прокаливании 3,58; 3,30; сумма 99,95; 99,85. Изученные породы по составу отвечают шошонитам с переходом к анальцимовым базальтам, абсарокитам и лимбургитам. Г. Воробьев

22678. Искусственное получение кальциевых гранатов: гроссуляра и андрадита. Кристоф-Мишель-Леви (Reproduction artificielle des grenats calciques: grossulaire et andradite. Christophe-Michel-Lévy M.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, **79**, № 1-3, 124—128 (франц.)

Нагревая смесь аморфных SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 и $Ca(OH)_2$ или $CaCO_3$ до 500—600° и используя водяные пары под давл. 500 *бар* в качестве р-рителя для исходных в-в, автор получил искусств. гранаты: гроссуляр ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$) с постоянной решетки a_0 11,826 ± 0,010 kX, андрадит ($Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$), с a_0 12,014 ± 0,005 kX и ряд гранатов промежуточного состава. Синтезирован также титансодержащий гранат — меланит с a_0 12,064 ± 0,005 kX. Сравнительные опыты показали, что гранаты с большим содержанием железа, характерные для щел. пород, могут быть синтезированы лишь в присутствии соды или поташа. Л. Афанасьева

22679. Сорбция свинца на различных горных породах и возможная ее роль в образовании месторождений. Рожкова Е. В., Щербак О. В., Вопр. минералогии осадоч. образований. Кн. 3-4. Львов, Львовск. ун-т, 1956, 132—143; Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 2, 13—24

Изучена сорбция Pb в статич. условиях на буром угле (I), гидрате окиси железа (II), железной руде (III), каолините (IV) и шунгите (V). Сорбция в полудинамич. условиях проводилась на буром угле (VI), каолине (VII), доломите (VIII) и монтмориллоните (IX). Величины общей сорбции (в %) лежат в пределах: I 0,59—15,80; II 0,47—6,01; III 0,43—2,45; IV 0,06—0,90; V 0,402—0,867. Величины средних содержаний Pb (в %) в условиях медленного протекания р-ра небольшой конц-ии над слоем сорбента составляют: VI 0,65—2,80; VII 0,47—0,50; VIII 0,41—4,24; IX 1,25—3,27. Р. Хмельницкий

22680. Геология и генезис ультраосновных Ni—Cu-пирротиновых месторождений в Тихоокеанском никелевом районе, юго-западная Британская Колумбия. Ахо (Geology and genesis of ultrabasic nickel-copper-pyrrhotite deposits at the Pacific Nickel property, Southwestern British Columbia. Aho Aaro E.), Econ, Geol, 1956, **51**, № 5, 444—481 (англ.)

Оруденения приурочены к внутренней части ультраосновного тела, сложенного пироксенитом, с перидотитовым ядром. Минерализация представлена рассеянным и массивным пирротином с подчиненными кол-вами пентландита и халькопирита в оливине, бронзите, авгите и роговой обманке. Некоторые руды образуют сульфидные ядра, богатые оливином, и тонкие прослойки зональных крутопадающих ультраосновных магнезиальных структур, что свидетельствует об их вторичном происхождении. Остатки руд образуют массивные сульфидно-силикатные тела, носящие следы инъекционного происхождения. Рассмотрены 2 теории происхождения названных руд: сегрегационная и гидротермального замещения. Л. Афанасьева

22681. Геохимические методы разведки рудных месторождений. Белевцев (Геохімічні методи розвідування рудних родовищ. (За матеріалами Всес. наради, що відбулася в Москві з 20 по 21 березня 1956 р.). Белевцев) Геологічний ж., 1956, **16**, № 3, 94—97 (укр.)

Обзор по материалам Всесоюзного совещания в Москве (1956 г.). Г. Воробьев

22682. Распространение и свойства метатюямунита $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3—5H_2O$. Стерн, Стифф, Гирхард, Мейровитц (The occurrence and properties of metatyuyamunite, $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3—5H_2O$. Stern T. W., Stieff L. R., Girhard M. N., Meyrowitz Robert), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 3-4, 187—201 (англ.)

Новый минерал — метатюямунит (**I**), обнаруженный более чем в 35 месторождениях США, является продуктом дегидратации тюямунита (**II**) и отличается от последнего по кристаллич. структуре, физ. и оптич. свойствам. **I** встречается обычно в виде порошковатых масс вместе с **II** и карнотитом; иногда рассеян в известняках и песчаниках или в ассоциации с гипсом выполняет трещины в песчаниках. По хим. составу **I** отличается от **II** меньшим содержанием воды (6,57—7,33% H_2O). На кривой гидратации предварительно обезвоженного **I** отмечаются два пологих участках при 5 и 8,5 молекулах H_2O на 1 молекулу $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2$, что соответствует верхним пределам содержания воды в **I** и **II**. Рентгеновское изучение промежуточных продуктов гидратации **I** показало, что при содержании > 5 молекул H_2O происходит фазовое превращение **I** во **II**. Установлено, что вода образует в кристаллич. структуре **I** одинарные, а в структуре **II** — сдвоенные слои; в остальном структуры **I** и **II** идентичны. **I** обладает способностью к ионному обмену значительной части Ca на K с сохранением кристаллич. структуры. Абс. возраст **I**, определенный по отношению Ra : U в двух образцах из различных месторождений графства Меза (Колорадо), равен 25 000 и 150 000 лет. В. Александров

22683. К вопросу о минералогии арсенатов, фосфатов и ванадатов меди. I. Арсенаты меди. 2. Фосфаты и ванадаты меди. Гиймен (Contribution à la minéralogie des arséniates, phosphates et vanadates de cuivre. I. Arséniates de cuivre. II. Phosphates et vanadates de cuivre, Guillemin C.) Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, **79**, № 1—3, 7—95, № 4—6, 219—275 (франц.)

I. Описаны арсенаты меди и их природные комбинации с 1- и 2-валентными катионами: линдакерит, вендуланит и тиролит. Дуфтит разделен на 2 структурные модификации: α-дуфтит и β-дуфтит. Приведены изменения в номенклатуре минералов: трихальцит-тиролит или лангит, фрейринит-лавендуланит. купроплюмбит-байльдонит, парабайльдонит представляет собой переходную разность от β-дуфтита к конихальциту. Установлено, что некоторые арсенаты Cu в присутствии воды превращаются в более устойчивые формы. Так, линдакерит, лавендуланит, халькофиллит и лироконит переходят в оливенит, тиролит в зависимости от pH переходит в оливенит или конихальцит. Некоторые из описанных видов могут быть получены синтетическим путем, напр., эринит, лавендуланит, конихальцит, байльдонит, α-дуфтит. Полученные результаты позволили выдвинуть ряд гипотез об образовании различных арсенатов меди и их связи.

II. Описаны фосфаты и арсенаты Cu, а также их природные комбинации с 1-и 2-валентными катионами: фольбортит, таниит, весселиит, а также новый минерал весигниеит (Vesignieite) — основной ванадат Cu и Ba с ф-лой $Cu_3Ba(VO_4)_2(OH)_2$ и др. Изучение показало существование изоморфных серий между либетенитом и оливенитом, тангеитом и конихальцитом. Установлено, что samплеит путем гидролиза переходит в либетенит. Некоторые из описанных видов могут быть получены синтетически, например, псевдомалахит, сампleит, тсумебит, фольбортит, тангеит, весигниеит, сенгиерит, моттрамит. На основании полученных данных сформулированы гипотезы относительно образования и связи фосфатов и ванадатов Cu. В ходе исследований многие из описанных минералов удалось обнаружить в тех месторождениях, где они раньше не наблюдались.

Л. Афанасьева

22684. Обзор новых минералов. I, II, III. Гиймен, Перменжа (Revue des espèces minérales nouvelles. I, II, III. Guillemin C., Permingeat F.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.; 1954, 77, № 10—12, 1418—1433; 1956, **79**, № 1—3, 156—167; № 4—6, 329—338 (франц.)

Обзор литературы 1951—1956 гг.

I. Новые минералы: каллагханит (callghanite) карденит (cardenite), коффинит (coffinite), эвенкит (evenkite), фараллонит (farallonite), гёргейит (görgeyite), калерит (kahlerite), лауеит (laueite), Mg-монтмориллонит (magnymontmorillonite, magnesium-montmorillonite), мальдонит (maldonite), метатюямунит (metatyuyamunite), павонит (pavonite), раббиттит (rabbittite), терчит (tertschite), вайриненит (vayrynenite). Новые минералы без названия: 1) $Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$, 2) $V_2O_3 \cdot V_2O_4 \cdot H_2O$ (?), 3) гидроокисел ванадия (3- или 4-валентный). Изменения в номенклатуре: андорит IV-андорит; андорит VI-сундтит-рамдорит.

II. Новые минералы: β-розелит (beta roselite), бурсаит (bursaite), цириловит (cyrilovite), эйтелит (eitelite), ферроселит (ferroselite), изокит (isokite), лимаит (limaite), мурдохит (murdochite), неомесселит (neomesselite), ортохризотил (ortho — chrysotile), клинохризотил (clino — chrysotile), парамонтрозеит (paramontroseite), ридмерджнерит (reedmergnerite), вайракит. Американская и английская транскрипция минерала щербаковита (stcherbakovite) — «shcherbakovite».

III. Новые минералы: абернатиит (abernathyite), борнхардтит (bornhardtit), кардосонит (cardosonite), гониерит (gonyerite), хастит (hastite), лабунцовит (франц. labountsovite, англ. labuntsovite), осумилит (osumilite), севергинит (severginite), стиллуэллит (stillwellite), трогталит (trogtalite), минерал без названия CoSe (?). Ферририхтерит (ferririchterite)-юддит (juddite). Г. Воробьев

22685. Новая находка шеелита около Секихата в г. Исикава, префектура Фукусима. Омори, Йокояма (New find of scheelite at Sekihata in Ishikawa Town, Fukushima Prefecture. Omori Keiichi, Yokoyama Kanae), Sci. Repts Tohoku Univ., 1956, Ser. 3, **5**, № 2, 143—147 (англ.)

В районе, сложенном роговообманково-биотитовыми гранодиоритами, инъекцированными гнейсами и известняками, в зоне скарнов совместно с гранатом обнаружен шеелит. Произведено измерение кристаллов шеелита и выполнен хим. анализ (в %): WO_3 79,83; CaO 19,72; SiO_2 0,30; Al_2O_3 0,05; Fe_2O_3 0,24; FeO 0,11; MnO нет; MgO 0,13; H_2O+ 0,08; H_2O- 0,13; сумма 100,59. Г. Воробьев

22686. Новые проявления шеелита в контактовых залежах геохимической провинции банатитов. I, II, III. Суперчану (Noi apariţiuni de scheelit, în zăcămintele de contact din provincia geochimică a banatitelor. I, II, III. Superceanu C.), Rev. minelor, 1956, **7**, № 4, 170—182; № 5, 230—241; № 6, 296—302 (рум.; рез. русс., нем.)

I. Описаны геология и морфология новых рудопроявлений шеелита в гранатовых, волластонитовых, тремолитовых и эпидотовых скарнах. Ассоциирующие минералы: молибденит, висмутин, магнетит, арсенопирит, тетрадимит, кобальтин; из редких минералов встречены: галеновисмутит, козалит, эмплектит, виттиченит, дигенит, золото, серебро, висмут, теллур, медь и др. Приведены хим. анализы висмутина, тетрадимита, галеновисмутита, козалита, резбаниита, эмплектита и виттиченита. Построена геохим. диаграмма.

II. Описана минерализация шеелита, ассоциирующего с магнетитом в андрадитовых и эпидотовых скарнах, и шеелита, ассоциирующего с кальцитом, эпидотом, молибденитом, кобальтином и тетраэдритом в эпидотовых скарнах. автоскарнах и контактово-метаморфиз. породах (Южный Банат, Оравица). Для первого случая построена геохим. диаграмма. Хим.-спектроскопич. состав четырех разновидностей шеелита (в %); 1) WO_3 77,43, MoO_3 1,45, V_2O_3 0,002, Nb_2O_5 0,002, SiO_2 0,26, Y_2O_3 0,001, Ce_2O_3 0,001, CaO 18,52, MgO 0,21, FeO 1,05, MnO 0,09, Bi, Pb, Ba и Sr открыты качественно; 2) WO_3 77,35, MoO_3 0,52, SiO_2 0,59, Al_2O_3 0,95, CaO 19,35, MgO 0,36, FeO 0,02, MnO 0,003, Bi, Ti, Y и Pb открыты качественно; 3) WO_3 88,22, MoO_3 1,29, V_2O_5 0,01, SiO_2 0,42, TiO_2 0,003, CaO 18,06, MgO 0,18, PbO 0,015, FeO 1,18, MnO 0,14; Nb, Bi, Y, Ce, Cu и Sr открыты качественно; 4) WO_3 72,62, MoO_3 1,47, SiO_2 0,22, CaO 18,65, MgO 0,15, PbO 0,01, CuO 0,14, FeO 2,01, MnO 0,20.

III. Описана минерализация шеелита с арсенопиритом, висмутином и халькопиритом в волластонит-везувиан-диопсид-тремолитовых скарнах Чиклова, а также шеелита с молибденитом, борнитом, дигенитом, халькопиритом и тетраэдритом в мраморах и гранат-тремолитовых скарнах Саска-Монтана. Г. Воробьев

22687. Лазулит из Сини, Сарайкела (Бихар, Индия). Де (Lazulite from Sini. Saraikela (Binar). De Aniruddha), Sci. and Culture, 1956, **21**, № 12, 746 (англ.)

Третье в Индии месторождение лазулита обнаружено в районе 22°47′ северной широты и 85°57′ восточной долготы, в месте пересечения кремнистых сланцев кварцево-лазулитовыми жилами. Приведены оптич. данные, идентифицирующие лазулит с 15% молекул скорзалита. Р. Хмельницкий

22688. Титанит из пегматитов в г. Исикава, префектура Фукусима. Омори, Хасэгава (Titanite from a pegmatite at Ishikawa Town, Fukushima Prefecture. Omori Keiichi, Hasegawa Shuzo), Sci. Repts Tohoku Univ., 1956, ser. 3, **5**, № 2, 139—142 (англ.)

Описана редкая для Японии находка титанита в пегматите массива Абукума. Титанит встречается в виде желтых кристаллов размером 2—3 *см* вместе с кварцем и микроклин-пертитом. Результаты хим. анализа (в %): SiO_2 30,65, TiO_2 37,64, Al_2O_3 2,95, Fe_2O_3 0,71, MnO 0,10, CaO 27,05, потеря при прокаливании 0,45, сумма 99,55; $(Y)_2O_3$, FeO и MgO отсутствуют. Уд. в. 3,510. Г. Воробьев

22689. Браннерит из Раджастхана. Умамахесварарао, Кришнасвами (Brannerite from Rajasthan. Umamaheswararao G. V., Krishnaswamy R.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **A15**, № 9, 401—402 (англ.)

Приведены оптич. и физ. свойства, хим. состав и рентгенграмма уранового минерала браннерита из пегматитов (Индия). Ассоциирующие минералы: кварц, полевой шпат, биотит, хлорит, магнетит, лимонит, гематит и очень мало апатита и турмалина. Результаты хим. анализа образца браннерита с уд. в. 5,10 (в %): CaO 3,37; PbO 3,52; Al_2O_3 1,24; Fe_2O_3 0,91; U_3O_8 42,86; ThO_2 1,45; $(Y, Er)_2O_3$ 2,80; TiO_2 37,20; SiO_2 0,52; V_2O_5 0,03; потеря при прокаливании 4,33; сумма 98,23. Полученные данные согласуются с литературными. Г. Воробьев

22690. О ганите из пегматитов Западного Приазовья. Баженова Л. Н., Минералы. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1955, № 9, 330—334

Описан ганит в жиле Елисеевского полевошпатового месторождения в виде изометрич. выделений со слюдистой оторочкой; другие ассоциирующие минералы — кварц и гранат. Хим. состав ганита (в %): MgO 2,49, MnO 0,73, Al_2O_3 50,56, Fe_2O_3 (суммарное) 8,39, ZnO 37,78, сумма 99,18. Спектральный анализ дополнительно обнанужил Be, Na, Si, Ca, V, Ni, Cu, Pb. Кристаллохим. ф-ла $(Zn_{0,852}Mg_{0,112}Mn_{0,018})_{0,982} \cdot (Al_{1,670}Fe^{3+}_{0,194})_{1,864}O_4$. Размер ячейки по ф-ле: *a* 8,103 kX; по дебаеграмме: *a* 8,097 kX (теоретическое 8,118). Предполагается, что образование ганита связано с воздействием цинксодержащих р-ров на микроклин пегматита. Г. Воробьев

22691. О блеклых рудах. Лазаренко Е. К., Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1956, № 10, 171—211

Приведены хим., рентгенографич. и морфологич. характеристики минералов блеклых руд с приведением синонимов и краткой историч. справки. Собраны 72 хим. анализа с общими пределами состава (в %): Cu 30,04—53,24; Fe 0,10—13,08; Zn до 8,50; Ag до 17,71; Hg до 17,32; Pb до 9,38; Ni до 3,46; Co до 4,21; Bi до 13,07; Sb до 29,61; As до 20,49; S 20,60—29,24. Библ. 50 назв. Г. Воробьев

22692. Экономическая геология тория. Дейвидсон (The economic geology of thorium Davidson C. F.), Mining Mag., 1956, **94**, № 4, 197—208 (англ.)

22693. О генетической связи месторождений колчеданных и некоторых медных и полиметаллических руд с кислыми магмами. Кашкай М. А., Сов. геология, 1956, сб. 50. 102—124

На основе изучения многочисленных месторождений колчеданных и полиметаллич. руд установлена их связь с породами кислой магмы — порфирами, кварцевыми кератофирами и альбитофирами, хим. состав которых характеризуется повышенным содержанием щелочей. Месторождения этих руд приурочены к более поздним подводным фазам извержений кислой магмы, сопровождающимся газоводными р-рами и газами — гидротермальными и фумарольно-сольфаторными, которые поднимаются в верхние или краевые части магматич. пород, образуя в них рудные тела. Л. Флерова

22694. Окисление станнитовых руд оловянного рудника Сардайн в Квинсленде. Эдуардс, Бейкер (The oxidation of stannite ore at the Sardine tin mine, Queensland. Edwards A. B., Baker G.), Proc. Australas. Inst. Mining and Metallurgy, 1954, № 172, 65—79 (англ.)

Рудные тела названного месторождения приурочены к зоне нарушения в кристаллич. сланцах и кварцитах, прорванных гранитами и их жильными дериватами. Первичные руды содержат станнит, халькопирит, касситерит, арсенопирит и небольшие кол-ва других рудных минералов. Нерудные минералы представлены кварцем и светлой слюдой. В зоне вторичного сульфидного обогащения, расположенной на глубине 50—64 *м* от поверхности, за счет изменения станнита образуются халькоцит, ковеллин и вторичный касситерит; последний имеет вид мельчайших зерен или игольчатых выделений размером $<0,015 \times 0,002$ *мм* во вторичных сульфидах, замещающих станнит. В псевдоморфозах по халькопириту вторичный касситерит отсутствует. Часть Sn, однако, не фиксируется в этой зоне и мигрирует вместе с Fe

в зону окисления, где также осаждается в виде касситерита. В зоне окисления (до глубины 50 *м*) касситерит не изменяется. Значительного обогащения окисленных руд Sn по сравнению с первичными не наблюдается. В. Александров

22695. **Содержание селена в рудах некоторых сульфидных месторождений Австралии. Эдуардс, Карлос** (The selenium content of some Australian sulphide deposits. Edwards A. B., Carlos G. C.), Proc Australas. Inst. Mining and Metallurgy, 1954, № 172, 31—65 (англ.)

Определены содержание Se и отношение S : Se в минералах и рудах из сульфидных месторождений различного генезиса. Марказиты и пириты осадочного генезиса содержат 1—9 *г/т* Se (в среднем 2 *г/т*) с отношением S : Se от 500 000 до 100 000 в отдельных случаях до 38 300. Гидротермальные пириты обычно содержат 30—50 *г/т* Se (S : Se от 9000 до 13 000, иногда до 170 000); в единичных случаях до 132 *г/т* Se и S : Se до 3800. В одном образце гидротермального пирита Se не обнаружен. В пирротинах отношение S : Se составляет 7840—13 000, в халькопиритах — 6500—10 800. Для пиритов отношение S : Se < 10 000 определенно указывает на гидротермальный генезис; более высокие значения характерны для осадочных пиритов, но не являются однозначным критерием для определения генезиса. Другие сульфиды менее удобны для определения генезиса месторождений по отношению S : Se. В зоне вторичного сульфидного обогащения (в халькозине) отношение S : Se остается почти таким же, как и в первичных сульфидах. Сульфаты из зоны окисления содержат <1*г/т* Se, а из морских осадков — вообще не содержат Se. Это объясняется низкой устойчивостью селенатов, которые в зоне гипергенеза переходят в селениты и адсорбируются гидроокислами Fe. Железные шляпы обогащены Se (100 *г/т*) при полном отсутствии S. Переотложенные гидроокислы Fe значительно беднее Se, чем образованные на месте первичных сульфидов, особенно халькопирита. Показано, что в обогащенных Se месторождениях этот элемент входит преимущественно в низкотемпературные сульфиды или образует селениды (науманнит в Дюшесс, Квинсленд). В месторождениях с нормальным содержанием Se он концентрируется в ранних сульфидных минералах, и поздние порции р-ров обедняются Se. Распределение Se в минералах одной и той же стадии процесса неравномерно и определяется особенностями их кристаллич. структуры. В. Александров

22696. **VII. Очерки по структурной минералогии. 26. Пироксены, пироксеноиды и продукты их конденсации. Белов Н. В.,** Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1956, № 10, 10—32

Часть VI см. РЖХим, 1957, 3524.

22697. **Химический состав гранитных пород в префектуре Хиросима, Япония. Мукаэ** (The chemical composition of the granitic rocks in Hiroshima Prefecture, Japan. Mukae Michitoshi), J. Sci. Hiroshima Univ., 1954, C1, № 2, 25—31 (англ.)

Пределы хим. состава 8 образцов биотитовых гранитов и кварцевых порфиров (в %): SiO_2 69,44—75,32; TiO_2 0,05—0,34; Al_2O_3 11,49—14,82; Fe_2O_3 0,50—4,12; FeO 0,66—2,80; MgO 0,22—0,69; CaO 0,27—2,28; Na_2O 2,10—7,10; K_2O 2,32—5,32; MnO до 0,36; P_2O_5 0,05—0,64; H_2O+ до 0,88; H_2O- до 0,48. Приведены вариационные диаграммы. Г. Воробьев

22698. **Петрология габбро-анортозитов в Кадавуре, штат Мадрас (Индия). Субраманьям** (Petrology of the anorthosite-gabbro mass at Kadavur, Madras, India. Subramaniam A. P.), Geol. Mag., 1956, **93**, № 4, 287—300 (англ.)

Даны геологич., петрогенетич., петрографич. и хим. характеристики мелких анортозитовых тел с краевой габброидной фацией, залегающих в метаморфич. породах — кварцитах и кварцевых сланцах. Приведены хим. анализы: анортозита, норитового анортозита, габброидного анортозита и анортозитового габбро. При переходе от анортозита к габбро отмечается увеличение содержания (в %): FeO от 0,94 до 3,29, MgO от 1,17 до 5,95 и уменьшение содержания Al_2O_3 от 29,00 до 21,78 и Na_2O 3,48 до 2,78. Средний хим. состав названных пород (в %): SiO_2 51,04; TiO_2 0,25; Al_2O_3 24,70; Fe_2O_3 1,35; Cr_2O_3 следы, FeO 2,25; MnO 0,05; MgO 3,90; CaO 12,00; Na_2O 3,11; K_2O 0,34; CO_2 0,37; P_2O_5 0,06; H_2O+ 0,61; H_2O- 0,09; Cl 0,04; сумма (с поправкой на Cl) 100,15. Г. Воробьев

22699. **Некоторые ультращелочные и щелочные породы области Виа-Вичоса. Котелу-Нейва** (Algumas rochas hiperalcalinas e alcalines da região de Vila-Viçosa. Cotelo Neiva J. M.), Rev. Fac. Cienc. Univ. Coimbra, 1955, **24**, 84—95 (порт.; рез. англ., франц.)

Петрографическое описание и хим. анализы трех типов пород. Рибекитовый микросиенит (в %): SiO_2 63,95, TiO_2 0,70, Al_2O_3 13,27, Fe_2O_3 2,85, FeO 5,51, MnO 0,25, MgO 0,03, CaO 2,07, Na_2O 6,01, K_2O 4,13, P_2O_5 0,23, S 0,04, H_2O+ 0,59, H_2O- 0,07, сумма 99,70. Вогезит (в %): SiO_2 53,47, TiO_2 2,10, Al_2O_3 15,84, Fe_2O_3 0,42, FeO 6,01, MnO 0,05, MgO 7,56, CaO 5,89, Na_2O 3,28, K_2O 2,68, S 0,06, H_2O+ 2,13, H_2O- 0,61, сумма 100,10. Долерит (в %): SiO_2 50,53, TiO_2 1,50, Al_2O_3 14,45, Fe_2O_3 1,43, FeO 6,46, MnO 0,14, MgO 9,27, CaO 6,35, Na_2O 4,89, K_2O 1,50, P_2O_5 0,40, S 0,10, H_2O+ 2,58, H_2O^- 0,40, сумма 100,00. Г. Воробьев

22700. **Образование порфировидных структур в породах Кошрабадского интрузива. Купченко П. Д.,** Докл. АН ТаджССР, 1956, № 18, 3—8

22701. **Петрография Кедабекского интрузива (породы первой фазы). Керимов Г. И.,** Тр. Ин-та геол. АН АзербССР, 1956, **18а**, 107—144 (рез. азерб.)

Описаны следующие петрографич. разности пород: габбро-нориты, габбро уралитовое, биотито-пироксеновое кварцевое и пироксеновое; габбро-диориты уралитовые, кварцсодержащие уралито-пироксеновые и кварцсодержащие биотито-уралитовые; диориты роговообманковые и уралитовые; габбро-пироксениты и полевошпатовые пироксениты. Представлено 8 новых хим. анализов: диоритов, габбро и полевошпатового пироксенита. Г. Воробьев

22702. **Петрохимическая характеристика Мехманинской гранитоидной интрузии. Керимов А. Д.,** Мэ'рузэлэр АзэрбССР элмлэр акад., Докл. АН АзербССР, 1956, **12**, № 7, 479—483 (рез. азерб.)

Интерпретируя данные хим. анализов биотитового банатита, двух роговообманково-биотитовых тоналитов, роговообманкового диорита, роговообманкового кварцевого диорита и кварцевого диорита, автор делает вывод, что все петрохим. особенности названных пород обусловлены процессами ассимиляции вмещающих пород (порфиритов, туфов, туфогенных пород и др.) внедрившейся кислой магмой. Г. Воробьев

22703. **О происхождении порфировидной структуры интрузивных пород Кара-Тюбе. Исамухамедов И. М., Расулев Ш. К.,** Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1955, вып. 8, 209—219

На основе анализа структур воспроизводится петрохим. обстановка формирования массива; при этом значительная роль отведена процессам контаминации. Представлен хим. состав гибридной породы, отвечающий граниту. Г. Воробьев

22704. **Химический состав пертита, ильменита, ортита и пироксмангита из пегматитов в окрест-**

ностях г. Ивандзуми, префектура Иватэ. Омори, Хасэгава (Chemical compositions of perthite, ilmenite, allanite and pyroxmangite occurred in pegmatites of a vicinitiy of Iwaizumi Town, Iwate Prefectune. Omori Keiichi, Hasegawa Shuzo), Sci. Repts Tohoku Univ., 1956, Ser. 3, 5, № 2, 129—137 (англ.)

Произведены хим. анализы некоторых минералов из пегматитовых жил, секущих биотитовые гранодиориты. Пертит состава $Or_{83,2}$ $Ab_{16,0}$ $An_{0,8}$ с примесью каолинита (в %): SiO_2 64,77, Al_2O_3 19,03, Fe_2O_3 0,13, MnO следы, CaO 0,15, Na_2O 1,74, K_2O 13,75, H_2O+ 0,20, H_2O- 0,16, сумма 99,93; TiO_2 и MgO отсутствуют. Манганоильменит (58,2 об. % $FeTiO_3$, 30,8 об. % $MnTiO_3$ и 11,0 об. % Fe_2O_3): TiO_2 46,23, FeO 26,95, MnO 13,80, MgO 0,10, Fe_2O_3 11,33, SiO_2 0,32, H_2O+ 0,18, H_2O- 0,46, сумма 99,67; CaO отсутствует. Ортит состава $(Ca, Mn, Th, Ce, Y)_{2,13}$ $(Al, Fe, Ti, Mg)_{3,00}$ $Si_{3,00}O_{12,75}$ $(OH)_{1,28}$: SiO_2 29,69, TiO_2 1,16, ThO_2 1,80, Ce_2O_3 7,79, $(La)_2O_3$ 14,28, $(Y)_2O_3$ 0,71, Al_2O_3 14,18, Fe_2O_3 6,75, FeO 8,34, MnO 5,78, MgO следы, CaO 7,14, SnO_2 0,09, H_2O+ 1,89, H_2O- 0,21, сумма 99,81; CO_2 и P_2O_5 отсутствуют. Пироксмангит состава $MnSiO_3 \cdot (Fe_{0,6}, Mg_{0,3} Ca_{0,1}) SiO_3 : SiO_2$ 47,33, TiO_2 следы, Al_2O_3 0,21, Fe_2O_3 3,69, FeO 12,50, MnO 29,22, CaO 2,21, MgO 3,92, H_2O+ 0,54, H_2O- 0,23, сумма 99,85. Продукт изменения пироксмангита (скемматит?): MnO 40,40, O 8,14, Fe_2O_3 23,17, SiO_2 5,14, Al_2O_3 0,13, MgO 0,32, CaO следы BaO 0,09, H_2O+ 11,23, H_2O- 11,47, сумма 100,09. Г. Воробьев

22705. О новых месторождениях полезных ископаемых и геохимии скарнов Вехнова у Быстрицы н/П (северо-западная Морава). Пелишек (Příspěvek k novým nerostným nálezům a ku geochemii skarnu od Věchnova u Bystřice n. P. v oblasti sz-Moravy. Pelíšek Josef), Časop. mineral. a geol., 1956, 1, № 3, 246—251 (чеш.; рез. русс., англ.)

Изученные скарны состоят на 60—70% из темноцветных силикатов (амфиболов, геденбергита, актинолита и хлоритизированного биотита), 15—20% из граната, 10—15% магнетита и 5% других минералов: пирита, халькопирита, сфалерита, глокерита, галотрихита, ломонтита, десмина и др. По данным спектрального анализа: основные элементы скарна — Si, Al, Fe, Ca и Mg, второстепенные Ti, Mn, K, Na и S, третьестепенные — Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Sb, As, Ni, Sn, V, Sr, Ba. Из анионов присутствуют O, H, C и F. Г. Воробьев

22706. Пегматиты района кристаллических гор, графство Лаример, шт. Колорадо. Терстон (Pegmatites of the Crystal Mountain district, Larimer County, Colorado. Thurston William R.), Geol. Survey Bull., 1955, N 1011, 183 pp. (англ.)

Геологич., петрографич. и минералогич. описание гранитных пегматитов, секущих породы кислого батолита и вмещающие кристаллические сланцы докембрийского возраста. Кроме обычных минералов пегматитов присутствуют: литиофиллит — трифилин, колумбит — танталит, бисмутинит, уранинит, хризоберилл, сподумен и другие. Произведены многочисленные подсчеты модального состава и выполнены анализы: хим.— пегматита, полуколич. спектральный — гранитов и сланцев, колич. спектральный — серицита. В 41 образце названных пород определено также содержание BeO. Обсуждаются вопросы генезиса и экономич. значение пегматитов. Прилагаются подробные геологич. карты и разрезы. Г. Воробьев

22707. Об экструзивных образованиях Даралагеза. Малхасян Э. Г., Изв. АН АрмССР. Физ.-матем., естеств. и техн. н., 1956, 9, № 6, 51—57 (рез. арм.)

Описаны столпообразные и конусообразные купола, андезито-дацитов, несогласно секущие вмещающие породы; контактное воздействие их выражено слабо, что указывает на подъем магмы под высоким давлением и на бедность ее летучими в-вами. Отмечена обогащенность Al_2O_3 (16,3—18,23%). Приведены хим. анализы. Л. Флерова

22708. По поводу статьи Л. В. Таусона «О формах нахождения некоторых редких элементов в изверженных горных породах». Едваб Ж., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 5, 109—110

Автор считает, что в обсуждаемой статье (РЖХим, 1955, 5499) слишком резко разграничены редкие и рудные элементы с породообразующими, а также сужено понятие редких элементов. Указывается, что силикаты не являются единственными коллекторами редких элементов и не обладают какими-либо особыми свойствами в этом отношении по сравнению с минералами других классов. Формы нахождения редких элементов не ограничиваются изоморфными примесями и ультрамикроскопич. включениями (напр., Li и Be в полевых шпатах, Rb и Cs в бериллах). В. Александров

22709. К вопросу о происхождении гранитных магм. Шахов Ф. Н., Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1956, № 10, 39—49

Рассмотрены некоторые теории происхождения гранитных магм. По мнению автора, гранитные магмы образуются в конечных стадиях формирования геосинклиналей в обстановке развивающейся складчатости, при наличии значительных сжимающих усилий и прогрева пород, и сопровождаются интенсивным движением летучих компонентов, которое вызывает метаморфич. дифференциацию в-ва; от состава окружающих пород зависит состав пород плутона. Различия между магматич. и метаморфич. породами палеозоя и докембрия свидетельствуют о том, что земная кора в различные эпохи имела неодинаковое строение и мощность, поэтому и метаморфизм развивался по-разному. Л. Флерова

22710. Анортозиты в колониальном комплексе около Фритауна, Сиерра-Леоне. Уэлс, Бейкер (The anorthosites in the colony complex near Freetown, Sierra Leone. Wells M. K., Baker C. O.), Colon. Geol. and Mineral Resources, 1956, 6, № 2, 137—158 (англ.)

Геолого-петрографическое описание анортозитов с приложением геологич. карты и разрезов. Хим. состав анортозита (в %): SiO_2 51,67; Al_2O_3 26,31; Fe_2O_3 1,23; FeO 1,85; MgO 1,31; CaO 12,37; Na_2O 3,55; K_2O 0,40; H_2O+ 0,50; H_2O- 0,50; CO_2 0,18; TiO_2 0,51; S 0,01; MnO 0,04; SrO 0,01; BaO следы; V_2O_5 0,03; сумма 100,10. Ассоциирующие породы: анортозитовое габбро, габбро, оливиновое габбро, троктолитовое габбро, троктолиты и перидотиты. Г. Воробьев

22711. К петрографии Сангузарского штока. Кустарникова А. А., Тр. Среднеаз. ун-та, 1956, вып. 82, 65—74

На основании петрографич. изучения одной из апофиз Темиркабукского массива (Нуратинский хребет) автор выделяет процессы контаминации и ассимиляции. Контаминация магмы вмещающими известково-сланцевыми породами отразилась в зависимости петрохим. состава периферич. частей массива от контактирующих с ними пород (обогащение темноцветными и повышение основности плагиоклазов). О процессе ассимиляции, в результате которого образовались краевые фации штока, свидетельствует близость состава ксенолитов и вмещающих пород. Приведены хим. анализы биотито-роговообманкового гранодиорита, биотито-роговообманкового диорита, кварцево-биотитового диорита, и построены по ним вариационные диаграммы. Г. Воробьев

22712. Геология района Сторколлен — Бланкенберг, Крагерё, Норвегия. Грин (Geology of the Storkollen — Blankenberg area, Kragerø, Norway. Green John C.), Norsk geol. tidsskr., 1956, **36**, № 2, 89—140 (англ.)

Изученный район слагают докембрийские кварциты и сланцы, свено-феннские амфиболиты, штоки габброидных пород, а также альбититы, негматиты и железорудные месторождения. Обсуждаются условия генезиса названных пород. Приведен хим. анализ турмалина. Г. Воробьев

22713. Долериты и их метасоматическое воздействие на осадочные породы. Дейвис (The Pen-y-Gader dolerite and its metasomatic effects on the Llyn-y-Gader sediments. Davies R. G.), Geol. Mag., 1956, **93**, № 2, 153—169; discuss. 169—172 (англ.)

Произведены хим. анализы 6 образцов долеритов и 15 образцов вмещающих пород, отобранных на различном расстоянии от кровли и подошвы пластового долеритового интрузива. Общий хим. состав долеритов (в %): SiO_2 48,7—57,9; TiO_2 1,40—2,9; Al_2O_3 14,3—15,9; Fe_2O_3 следы — 3,0 FeO 7,5—9,8; MnO 0,18—0,30; MgO 2,6—8,2; CaO 3,2—11,0; Na_2O 2,3—5,3; K_2O 0,04—0,80; P_2O_5 0,20—0,51; H_2O 2,7—3,5. Отмечены следующие закономерности: Si + Al/Mg + Mn, повышенная конц-ия Ti в нижней части пласта, Na и Fe^{2+} — в верхней и нижней частях, P, K, Ca и Fe^{3+} — в центральной части. В процессе метасоматич. воздействия отмечен уход Na и некоторых других элементов из долеритов во вмещающие породы. Г. Воробьев

22714. О находке некоторых самородных минералов в аллювии и искусственных шлихах бассейна оз. Севан. Гаспарян И. Г., Изв. АН АрмССР, сер. физ.-матем., естеств. и техн. н., 1956, 9, № 6, 55—66 (рез. арм.)

Приведены результаты петрографо-минералогич. исследований в западных и северо-восточных частях бассейна оз. Севан в период 1946—1951 гг. В геологич. строения бассейна принимают участие в основном вулканогенные интрузивные и частью осадочные породы мелового и эоценового возраста. В районе установлен ряд минералов: антимонит, киноварь, галенит, монацит, самородное золото, самородное олово и самородная ртуть. Описаны три последних минерала. Происхождение этих минералов эндогенное — гидротермальное; материнским источником оруденения являются верхне-(?) третичные гранитоидные интрузии и частью (для олова) корневые части эффузивов эоцена. Р. Хмельницкий

22715. О находке древних латеритов. Пономарев Д. Д., Изв. АН КазССР, сер. геол., 1956, вып. 23, 155—158 (рез. каз.)

Описан разрез латеритов мощностью 12,2 *м* в составе мезозойской коры выветривания Адильбекского ультрабазитового массива в Павлодарской области. Разрез включает перемежающиеся слои суглинков, обохренных глин и разноцветных охр с включениями кварцитов, бурых железняков и бирбиритов. Хим. состав 2 образцов чистых охр из верхнего и нижнего горизонтов (в %, соответственно): SiO_2 1,84; 6,32; Al_2O_3 24,83; 23,29; Fe_2O_3 56,82; 47,09; TiO_2 0,01; 0,08; CaO 0,90; 1,10; MnO 0,66; 0,76; MnO_2 0,62; 5,46; SO_3 0,01; 0,03; H_2O 1,62; 2,60; потеря при прокаливании 9,22; 10,86; $Na_2O + K_2O$ следы, 0,08; Cr_2O_3 3,32; 0,88; Co 0,014; 0,21; NiO 0,34; 1,85; сумма 100,20; 100,51. В пользу коренного залегания латеритов свидетельствуют, по мнению автора, большие кол-ва Cr, присутствие бирбикитов с реликтовой структурой змеевиков, зональность отложений и другие признаки. На Джаманбукомбайском змеевиковом массиве обнаружены аналогичные образования с 1,73% Cr_2O_3. Г. В.

22716. Химико-минералогическая характеристика карбонатных конкреций отложений различных фаций среднего карбона западной части Донецкого бассейна. Зарицкий П. В., Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1956, **73**, 85—122

Описаны различные карбонатные конкреции (КК), их форма, условия залегания и взаимоотношения со вмещающими породами. Проводились хим., спектральные, термич., кристаллооптич. исследования: 1) КК угольных пластов (в %): CaO 30,41; FeO 0,73, —4,09; нерастворенный остаток 2,05—6,48; основными минералами являются кальцит, анкерит, $CaCO_3 \cdot (Mg, Fe)CO_3$, сидерит, пирит; 2) КК почвы угольных пластов, надугольной части и отложений, переходных от континентальных к морским: главная роль принадлежит $FeCO_3$ (57,96—97,67%); Mg и Mn находятся в незначительных кол-вах; в КК почвы значительное место занимают каолинит; 3) КК из морских отложений характеризуются преобладанием в их составе $CaCO_3$; $MgCO_3$ и $FeCO_3$ не превышают 30—35%. Спектральные анализы для всех КК показали присутствие Al, Ba, Sr, Si, V, следы In, Ni, Ti. Установлено, что по мере перехода от отложений лагунно-болотных к морским КК обогащаются $CaCO_3$ и обедняются $FeCO_3$, образуя непрерывный ряд сидеритовых, анкерито-кальцитовых и кальцитовых конкреций. Л. Флерова

22717. К вопросу о принципах построения гранулохимико-минералогической классификации грунтов. Сергеев Е. М., Уч. зап. Моск. ун-т, 1956, вып. **177**, 85—97

Дается критич. разбор гранулометрич. классификаций грунтов без учета минералогич. и хим. состава (Пустовалов Л. В., Охотин В. В. и др.). Предлагается классификацию грунтов производить с учетом уже накопленного обширного материала о их составе, определяя гранулометрич. и минералогич. состав, главные свойства и состав обменных катионов. Л. Флерова

22718. Обратное напластование первичных гипсов химического происхождения. Огнибен (Inverse graded bedding in primary gypsum of chemical deposition. Ogniben L.), J. Sediment. Petrol., 1955, **25**, № 4, 273—281 (англ.)

В «Серной» формации Сицилии наблюдаются своеобразные гипсовые отложения с прослойками (2—3 *мм*) первичного гипса; для них характерна инверсионная структура: наличие мелких кристаллов γ в основании слоев и более крупных — в верхней части. Слои вторичных гипсов образовались за счет ангидритов и характеризуются рыхлой (разбухшей) структурой. Инверсионная структура зависит от сезонных колебаний испарения и т-р: мелкие кристаллы образовывались в дождливые холодные сезоны, а более крупные в верхней части слоев — во время повышения т-ры и увеличения испарения. Л. Флерова

22719. Новые данные о размещении фосфоритов в продуктивной толще Подолии. Стащук М. Ф. (Нові дані про розподіл фосфоритів в продуктивній товщі Поділля. Стащук М. Ф.) Геологічний ж., 1956, **16**, № 3, 79—83 (укр.)

Главная масса фосфоритовых конкреций расположена в средней части толщи, кол-во и диаметр конкреций уменьшаются в верхней и нижней частях. Фосфориты образовались после отложения осадка, в результате перераспределения его и вытеснения газовой фазы; в верхней и нижней частях толщи, где смена условий была очень скорой, кол-во фосфоритовых конкреций наименьшее. Л. Флерова

22720. Некоторые изменения в геохимическом составе обеленных карбонатных пород. Баскаков

М. П., Исламов И. И., Докл. АН УзССР, 1956, № 6, 7—9 (рез. узб.)

Изучен химизм процесса каранкулитизации (Уклонский А. С., Минеральные богатства Чирчикского района. Сб. Комитета Наук УзССР, Ташкент, 1937) на материале качеств. спектрального анализа 194 образцов известняков и каранкулитов из палеозойской осадочной толщи Чарвакского района. При замещении карбоната кремнеземом, кол-во которого в отдельных случаях превышает 90%, наряду с Si привносятся Be и Cu за счет выноса Ca, Mg и Sr. Частота нахождения других элементов (в %): в известняках — Na 68,7, As 54,5, La 6,2, Ce 6,2, Pb 6,2, Zn 1,6; в каранкулитах — Na 70, As 10, La 6,9, Ce 6,9, Pb 6,2, Zn 6,9. Присутствие халцедона и опала указывают на низкотемпературные условия метасоматоза и вероятную щел. среду. Г. Воробьев

22721. Общие установки произведенных методических исследований по геохимии терригенных осадочных пород. Гедройц Н. А., Тр. Н.-и. ин-та геол. Арктики, 1956, **86**, 3—8

Разработана методика хим. изучения осадочных отложений, в основном глинистых — как наиболее полно отражающих физ.-хим. обстановку осадконакопления. Рассмотрены графич. методы изображения и интерпретации данных о хим. составе осадков. Л. Флерова

22722. Предварительное сообщение о химическом составе и обогащении калиновских тальков. Ярковский, Двонч (Predbežná zpráva o chemickom výskume a úprave kalinovských mastencov. Jarkovský Ján, Dvonč Vojtech), Geol. práce. Zprávy, 1955, № 4, 93—101 (словац.; рез. русс., нем.)

Оптическим, хим., рентгеновским и дифференциально-термич. методами произведено изучение тальковых пород, содержащих, помимо талька, магнезит, лимонит и хлорит. Вследствие метасоматич. процессов происходило выщелачивание магнезита с осаждением изоморфного Fe в виде лимонита. Приведены опыты по хим. и механич. обогащению талька с целью удаления из него Fe и $MgCO_3$. Из-за дороговизны и продолжительности 1-го метода и некачественности 2-го предлагается комплексное применение этих двух методов при добыче и очистке талька. Г. Воробьев

22723. Замещения, включающие ранний карналлит в калий — содержащих эвапоритах Йоркшира. Стюарт (Replacements involving early carnallite in the potassium — bearing evaporites of Yorkshire. Stewart F. H.), Mineral. Mag., 1956, **31**, № 233, 127—135 (англ.)

По материалам четырех буровых скважин Йоркширского поля поташа авторы делают вывод, что главной составной частью среднего пласта эвапоритов являлся карналлит и что большая часть сильвина в зоне поташа имеет вторичное происхождение. Об этом свидетельствуют наблюдаемые псевдоморфозы по карналлиту. Первая серия замещений включает такие новообразования, как сильвин, галит и ангидрит, более поздняя — риннеит, галит, сильвин и карналлит. Л. Афанасьева

22724. Интересный случай разложения известково-силикатных роговиков в Северной Моравии. Мисарж (Zajímavý rozpad vápenato-silikátových rohovců na severní Moravě. Misař Zdeněk), Vesmír, 1956, **35**, № 8, 283—284 (чеш.)

22725. Об условиях образования кальцитового слоя в кеммридже Изюмского района. Вялов О. С., Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1956, **№ 10**, 341—342

Исследована природа кальцитового слоя мощностью 10—15 *см* на границе известняков нижнего киммериджа и лагунных глин верхнего киммериджа в окрестностях г. Изюма. Высказывается два предположения относительно его происхождения. 1. При резкой смене морских условий лагунными происходило интенсивное выпаривание остаточных вод и выпадение из р-ра карбоната Ca, который в стадии эпигенеза перекристаллизовался и приобрел фунтиновую текстуру. 2. В процессе подводного выветривания (гальмиролиза), в условиях резкой смены гидрологич. режима, на известняке образовалась своеобразная кора, которая в дальнейшем подвергалась перекристаллизации (эпигенез). Г. Воробьев

22726. О находках фосфоритов в верхнепротерозойских отложениях Западного Прибайкалья. Мац В. Д., Егорова О. П., Бабкин А. К., Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 2, 264—266

При геологич. изучении Ленского внутригеосинклинального прогиба обнаружены скопления фосфоритов, особенно значительные у северо-восточного крыла Ангинского поднятия (район р. Сармы). В III подсвите улунтуйской свиты фосфатный горизонт ~20 *м* мощности содержит от 1—2 до 19% P_2O_5, а отдельные прослои — до 30%. В IV подсвите пропластки мономинеральной фосфатной породы содержат до 42% P_2O_5. Хим. состав двух характерных образцов фосфоритов (в %): P_2O_5 14,29; 41,15; потеря при прокаливании 3,51; 2,26; SiO_2 58,65; 5,07; Fe_2O_3 4,52; 2,0; Al_2O_3 2,15; 2,47; MnO 0,03; следы; CaO 15,59; 47,6; MgO 0,45; 0,01; V_2O_5 следы; следы; $Na_2O + K_2O$ 0,47; 0,39; сумма 99,66; 100,95. Г. Воробьев

22727. О радиоактивности фосфатных конкреций из глауконитовых альбских песков карьера на плато в бассейне р. Маас. Коппан, Коппан (Sur la radioactivité des «coquins» phosphatés des sables verts albiens de la carrière du plateau de Vassincourt (Meuse). Coppens René, Coppens Yves), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 15, 1046—1048 (франц.)

Определена радиоактивность в фосфатных конкрециях двумя, давшими хорошее совпадение, методами: флуоресценцией и фотографированием α-частиц. В отдельных образцах и внутри некоторых конкреций отмечены различные конц-ии U от $20 \cdot 10^{-4}$ до $200 \cdot 10^{-4}$ %. U содержится в диффузном состоянии. Th не найден. М. Яншина

22728. Состав и свойства скифских глин. Морозов С. С., Уч. зап. Моск. ун-т, 1956, вып. 177, 29—52

Глины южной Украины и Ростовской области представлены краснобурыми и пестроцветными разностями с прослоями и линзами лёса, возраст их Tr—Q. Хим. анализы показали (в %) повышенное содержание SiO_2 50,17—73,86; пониженное Fe_2O_3 3,73—7,14 и Al_2O_3 8,84—18,47; pH водн. вытяжки 6,86—7,36; емкость поглощения 7,8—38,6 *мг/экв* на 100 *г*, обменный H 0,8—10,0 *мг/экв* на 100 *г*. В составе глин содержится большое кол-во продуктов хим. выветривания, т. е. в 10% HCl — вытяжку переходит большая часть Fe_2O_3, MnO, CaO, SO_3 и Al_2O_3. Предполагается, что источником формирования толщи послужили глинистые материалы древних краснобурых континентальных отложений, захваченные четвертичным ледником. Л. Флерова

22729. К познанию органических веществ, содержащихся в глинах. II. Геохимическое значение органического вещества глин. Грунер (Zur Kenntnis der in den Tonen enthaltenen organischen Substanz. II. Die geochemische Bedeutung der organischen Substanz der Tone. Gruner E.), Ber. Detsch. keram. Ges., 1955, **32**, № 7, 199—203 (нем.)

Живые организмы и продукты их жизнедеятельности играют важную роль в процессах миграции

минер. в-в на земной поверхности. Гумусовые в-ва, образующиеся, как продукты взаимодействия органич. в-в с минер. в-вами, являются важным фактором процессов выветривания силикатных пород и переноса продуктов выветривания. Значение гумуса при переносе основывается на защитном действии гумусового золя по отношению к некоторым колл. продуктам, получающимся при выветривании. Предполагается существование в глинах сложных в-в, промежуточных между глинистыми минералами и гумусовой частью. В органич. части глин имеются как первичные гумусовые соединения, принесенные вместе с основным глинистым в-вом, каким, вероятно, являются «серые гумусовые кислоты», так и вторичные, являющиеся результатом более позднего привноса и инфильтрации, а также бактериальной деятельности. Г. Наумов

22730. Методы определения минералогического состава глинистых пород. Ишмаков К. И., Сб. науч. тр. Казахск. горно-металлург. ин-та, 1956, **11**, 80—88

Краткое описание иммерсионного, электронномикроскопич., рентгенографич., термич. и хроматографич. методов применительно к задачам промышленного строительства. Г. Воробьев

22731. О некоторых особенностях глинистой формации района Монтгюйон (Шарент Маритим). Кайер, Журден (Sur quelques particularités de la formation argileuse de la région de Montguyon Charente Maritime. Cailléré S. Mlle Jourdain M. A.), Bull. Groupe franc argiles 1956, **7, № 2,** 31—38 (франц.)

Изучены конкреции и вмещающие их глины в Шарент Маритим, к югу от Монтгюйона. Применялись методы: термич., хим. и микроскопич. Результаты анализов показали резкое различие в составе конкреций и глин, в частности по содержанию гидраргиллита: всего лишь несколько % этого минерала в первых и 12—25% во вторых. Авторы считают, что механизм образования конц-ий отличается от такового для оолитов и пизолитов. Предполагается, что конкреции возникли в процессе переотложения глин. Л. Афанасьева

22732. Дальнейшие наблюдения глинистых минералов средиземноморской «терра росса». Чеккони (Ulteriori osservazioni sui minerali argillosi della terra rossa mediterranea. Cecconi Sergio), Ricerca scient., 1956, **26**, № 3, 885—886 (итал.)

В основном подтверждены данные предыдущих исследователей о минералогич. составе «терра росса» в Средиземноморье. Н. Халатова

22733. Геохимические исследования палеозойских и мезозойских углей Средней и Восточной Германии. Лёйтвейн, Рёслер (Geochemische Untersuchungen an paläozoischen und mesozoischen Kohlen Mittel- und Ostdeutschlands. Leutwein Friedrich, Rösler Hans Jürgen. Freiberger Forschungsh., 1956, **C**, № 19 196 S., ill.) (нем.)

В более 1000 одиночных и средних пробах озоленных углей определено спектральным методом колич. содержание 14 элементов и полуколич. содержание 9 элементов. Установлена связь состава микроэлементов с геологич. возрастом, фациальными особенностями (напр., в отношении Co/Ni), степенью метаморфизма и видами углеобразующих растений. Г. В.

22734. Изучение бентонита из Альмерия с помощью электронного микроскопа. Гонсалес-Гарсия, Бейтельшпахер (Estudio al microscopio-electronico de la bentonita de almeria. González García S., Beutelspacher H.), An Real soc. esp. fís. y quím., 1956, **B52**, № 5, 339—346 (исп.; рез. нем.)

На основании собственных исследований и литературных данных автор делает вывод, что данный бентонит представляет смесь нонтронита и монтмориллонита при наличии изоморфного замещения Al на Mg в октаэдрич. слое. Для уточнения некоторых литературных данных, рассматривающих это в-во как монтмориллонит или смесь монтмориллонита с аттапульгитом, проведено параллельное изучение нонтронита и аттапульгита. Сделано 13 электронных микрофотографий. Р. Хмельницкий

22735. К вопросу о происхождении нефти. Шаронов М. Н., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-т, 1955, вып. 35, 165—177

На основании теоретич. предпосылок и эксперим. данных некоторых авторов предложена схема спонтанного образования углеводородов нефти. Углерод и водород в определенных условиях образуют исключительно реакционноспособные радикалы CH, CH_2, CH_3. В результате дальнейших р-ций полимеризации, конденсации, гидро-дегидрополимеризации алкенов, дегидро-гидрогенизации несполна насыщ. бензола, его производных и др. возможно образование алканов, цикланов и ароматич. углеводородов. В случае захоронения какой-либо органич. массы р-ции образования углеводородов, по-видимому, протекают по пути возникновения циклоолефинов с последующим перераспределением водорода. Р. Хмельницкий

22736. Роль геохимии в исследовании превращения сырых нефтей в бассейнах осадконакопления. Бьенне Ф., Боннар Е., Бургер Ж. Ж., Гераль Р. (в подл. Гайрал Р.), Леви Р., Луи М., Метро Р., Салль С. (в подл. Салл С.) (Bienner F., Bonnard F., Burger J. J., Gayral R., Levy R., Louis M., Metrot R., Salle S.) В сб.: 4-й Международный нефт. конгресс, I, М., Гостоптехиздат, 1956, 332—350

Статья содержит 5 связанных друг с другом сообщений: 1) опыты по превращению сырых нефтей на поверхности, 2) пример превращения нефти в процессе миграции, 3) пример превращения нефти на крыле диапировой складки, 4) пример превращения нефти в зоне сбросов и 5) пример превращения нефти в месте выхода ее на поверхность. Определены некоторые процессы превращения, ведущие к образованию мальт и асфальтов. В различных стадиях превращения некоторые углеводороды переходят в смолы, затем последние дают асфальтены и, наконец, образуются карбоны и карбоиды. Окисление вызывает превращение в соединениях со все более возрастающим молекулярным весом. С того момента, как превращение нефти переводит ее в состояние мальты, хим. состав начинает непрерывно меняться, причем это продолжается и в асфальтовой стадии. Р. Хмельницкий

22737. Битумы, битуминозные породы и нефти восточных и западных районов Грузинской ССР. Пуцилло В. Г., Миронов С. И., Воробьева С. И. В сб.: Материалы по геол. и нефтеносности Грузии. М., АН СССР, 1956, 34—81, 160—161

Проведено геохим. изучение битуминозных пород, углей и нефтей Грузии с целью сопоставления их состава и установления генетич. родства между ними на территории обширного района. Полученные результаты дают возможность разбить изученные нефти на следующие группы: 1) наиболее восстановленные нефти ширакской свиты с миним. содержанием кислорода в маслах и асфальтово-смолистой части; 2) нефти промежуточного типа из Сармата, Майкопа и Навтлуга с относительно повышенным содержанием кислорода в отдельных компонентах; 3) юрские и меловые нефти, содержащие наибольший процент кислородных соединений. Компонентный состав и хим. природа углеводородной и смолистой части дают

основание предполагать существование генетич. связи между исследованными нефтями. Материнское в-во нефтей Среднего Сармата, по всей вероятности, для различных районов Грузии близко по составу, а условия его превращения аналогичны. Юрские и меловые отложения характеризуются повышенным содержанием в битумах органич. и элементарной серы и повышенным содержанием кислорода. Битумы пород третичных отложений разделены на: 1) битумы нефтяного типа, 2) битумы, обогащенные кислородом, и 3) угольные битумы, характеризующиеся высоким содержанием асфальтенов и кислорода в маслах.

Р. Хмельницкий

22738. **Почвы островов Андаман. Тамхане, Сатьянараяна, Сен** (Soils of the Andaman islands. Tamhane R. V., Satyanaryana K. V., Sen Abhiswar), Indian J. Agric. Sci., 1956, **26**, Part 1, 81—87 (англ.)

Образцы почв отбирались на глубине ~ 1 *м* вместе с контрольной пробой — на глубине ~ 35 *см*. Исследовано 11 профилей почв с различных островов. Определены: pH, механич. состав, SiO_2: Al_2O3, SiO_2, R_2O_3, органич. C и N,C/N, CaO, общий и растворимый P и K. Результаты анализов сведены в таблицы.

В. Потапов

22739. **Способность к удержанию фосфата некоторыми австралийскими почвами. Канвар** (Phosphate retention in some Australian soils. Kanwar J. S.), Soil Sci., 1956, **82**, № 1, 43—59 (англ.)

Изучение подзолистых почв острова Кангару и, для сравнения, плодородных тонких супесей материка в районе Уррбра позволило установить, что способность к удержанию фосфата (I) выше в первом районе. Большая способность почвы к удержанию I зависит от размеров частиц: выше у глинистых и меньше всего у тонкозернистых фракций; в грубозернистых фракциях она зависит от содержания каолинита и гидратов окислов Al и Fe. Метод определения I состоял в том, что навеска почвы 2,5 *г* обрабатывалась в течение 1 часа при 70° 1 н. фосфатом аммония в кислой среде с pH 5 и доводилась порциями этого реактива до состояния равновесия. Избыток реагента затем удалялся выщелачиванием 60%-ным спиртом и после экстрагирования 0,1 н. NaOH определялся поглощенный I. Кол-во I в почвах первой группы колебалось (тысячные доли %) в пределах 15,4—8,96, во второй — достигало 5,02. Удаление полуторных окислов из почв вело к значительному снижению способности почв задерживать I.

Л. Флерова

22740. **Растительный опал в почве. Смитсон** (Plant opal in soil. Smithson Frank), Nature, 1956, **178**, № 4524, 107 (англ.)

Произведено микроскопич. изучение опала в листьях некоторых растений и в почве, на которой эти растения живут. Установлено, что большая часть почвенного опала имеет растительное происхождение; микроскопич. исследование его может дать сведения о группах растений, живущих на почве сейчас или живших на ней в прошлом.

А. Чемоданов

22741. **Почвы Зейско-Буреинской равнины и проблема их генезиса. Ливеровский Ю. А., Рубцова Л. П.,** Почвоведение, 1956, № 5, 1—16 (рез. нем.)

Проведенные авторами исследования показали, что на равнине преобладает луговой процесс, идущий в условиях сезонных переувлажнений; отмечается связь этого процесса с верховодкой. В гуминовых к-тах преобладают группы, связанные с Ca. Общие запасы гумуса колеблются в пределах 90—400 *т/га*. pH 5,9—7,2; обменный H отсутствует. В распределении обменных оснований отмечается уменьшение с глубиной (в *мг/экв*): в мощных темно-цветных почвах Ca от 31,3 до 15,9, Mg от 5,0 до 4,2; в маломощных почвах — Ca от 23,0 до 11,9, Mg от 4,0 до 2,7. Окислы Fe, Si, Al и др. стабильны по всему профилю.

Л. Флерова

22742. **Влияние осушения и обводнения на катионно-обменную ёмкость почв на Гавайских островах. Канэхиро, Шерман** (Effect of dehydration-rehydration on cation exchange capacity of Hawaiian soils. Kanehiro Yoshinori, Sherman Donald), Soil Sci. Soc. America Proc., 1956, **20**, № 3, 341—344 (англ.)

Приводятся результаты систематич. наблюдений и лабор. опытов относительно влияния естественного на (солнечном свету) и искусств. осушения и повторного обводнения различных почв Гавайских островов. Установлено, что осушение сильно снижает катионнообменную емкость почв; у сильно пропитанных водой почв это снижение при высушивании оказывается необратимым. Почвы более сухих участков подвержены сезонной периодичности величины их обменной емкости. Уничтожение естественного растительного покрова вследствие интенсификации высушивания снижает емкость на 16,8%, а обезвоживание при усиленной обработке почвы вызывает снижение емкости на 27,8%.

В. Анохин

22743. **Проблемы ядерной физики и ядерной химии в области водного хозяйства. Крист** (Kernphysikalische und kernchemische Probleme auf dem Gebiet der Wasserwirtschaft. Christ Wolfgang), Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 1956, 6, № 7, 211—216 (нем.)

Обзор. Библ. 42 назв.

М. Я.

22744. **Органическое вещество в толще осадков Берингова моря. Старикова Н. Д.,** Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 3, 519—522

В монолитах осадков Берингова моря содержание органич. C (определенное методом Кнопа) колеблется в пределах 0,57—1,76%, органич. N (полученного полумикрометодом по Кьельдалю) 0,06—0,22%. Наибольшее кол-во органич. C и N отмечается в осадках мелководных станций. Отношение C : N = 5,5—16,8. Среднее C : N = (из 42 проб) 9,4. В верхних горизонтах колонок C : N = 7,2—7,8, т. е. в пределах значений C : N, характерных для планктона; очевидно, органич. в-во исследованных осадков образуется главным образом из отмершего планктона. Содержание органич. C и N вниз по колонке понижается, а C : N увеличивается в силу большей скорости разложения азотсодержащих соединений. Разложение органич. в-ва в осадках сопровождается накоплением в грунтовых р-рах продуктов распада: с глубиной по колонке повышается щел. резерв и аммонийный азот. Наиболее интенсивно органич. в-во разлагается в первом метре осадка, где убыль органич. C происходит примерно на 20%, в следующих 3 метрах разлагается по 4% на каждый метр, ниже 1% на метр; на глубине 12 *м* содержится ~ 60% органич. C от его содержания в поверхностном слое. Содержание органич. N убывает в первом метре на 25%, во втором на 15%, на глубине 4 *м* на 50%, затем процесс затухает. Таким образом, не более половины первоначального содержания органич. в-ва переходит в ископаемое состояние, что подтверждается и данными Траска (Trask P. D., Recent Marine Sediments, A. Symposium, London, 1939).

О. Шишкина

22745. **Скорость накопления азота и карбоната кальция в донных осадках Атлантического океана вблизи экватора. Уайзман** (The rates of accumulation of nitrogen and calcium carbonate on the equatorial Atlantic floor. Wiseman John D. H.), Advancement Sci., 1956, **12**, № 49, 579—583 (англ.)

Скорость накопления рассчитывалась путем определения содержания N_2 и $CaCO_3$ в выборочных образцах по профилям донных осадков с учетом возраста образцов. Возраст определялся по скорости накопления Fe, Ti и глинистого в-ва. Среднеквадратичное отклонение от средней скорости накопления Fe и Ti не превышает 4,9 и 5,9% соответственно, что указывает на отсутствие выноса этих элементов. Расхождение в определении возраста по Fe и Ti не превышает 3,8% и согласуется с возрастом, определенным по скорости накопления глинистого в-ва. Годовая скорость накопления $CaCO_3$ С 14 000 лет до н. э. составляла 0,28 *мг/см²*, в последние 7000 лет она лежит в пределах 0,9—1,1 *мг/см²*; наибольшая скорость отмечена 3000 лет до н. э., что соответствует оптимальной т-ре. Годовая скорость накопления азота 16 000 лет до н. э. составляла $1.1 \cdot 10^{-4}$ *мг/см²*, за последние 7000 лет эта скорость изменялась в пределах $2{,}4$—$3{,}6 \cdot 10^{-4}$ *мг/см²*. Изучение т-ры образования осадков, проведенное по методу измерения O^{18}, показывает, что 15 000 лет до н. э., когда вода верхних слоев океана была на несколько градусов холоднее, скорость накопления $CaCO_3$ и N_2 составляла $^1/_3$ современной величины. Р. Х.

22746. Изучение содержания марганца и карбонатов в некоторых кернах осадков Атлантического и Тихого океанов. Берри (Etude des teneurs en manganese et en carbonates de quelques carottes sedimentaires Atlantiques et Pacifiques. Berrit G. R.), Göteborgs kgl. vetenskaps-och vitterhetssamhal. handl., 1955, **B6**, № 12, 61 (франц.)

22747. О причинах многолетних изменений гидрохимического и гидрологического облика верхнего активного слоя Черного моря. Гололобов Я. К., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 3, 441—443

Приведены гидрохим. и другие характеристики воды стандартных горизонтов 0, 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300 *м* на разрезе Батуми — Ялта летом 1948—1953 гг. Средние данные в слое 0—100 *м* в 1948, 1949, 1950, 1951, 1952, 1953 гг.; окисляемость (в *мг* O_2 на 1 *л*): 1,78; 1.56: 0,39; 0,67; 0,82; 1,00; PO_4 — P (в *мг/м³*): 21; 17; 14; 16; 20; 15; кремнекислота — Si (в *мг/м³*): 1665; 1440; 875; 720; 1275; 1160; соленость *S* (в ‰)· 1,80; 1,56; 1,44; 1,50; 1,74; 2,12; т-ра (в °С): 4,74; 5,64; 4,65; 6,04; 5,65; 4,80; коэфф. ветровой деятельности K: 1,00; 0,89; 0,41; 0,52; 0,93; 1,12. В водах трофич. слоя ежегодно происходят значительные колебания всех показателей. Колебания *S* обусловлены разной интенсивностью поступления глубинных вод в этот слой моря в различные годы. В годы интенсивной циркуляции глубинных вод в продуктивном слое наблюдается высокое содержание органич. и биогенных в-в, высокая биологич. продуктивность и значительные уловы промысловых рыб. Интенсивность циркуляции в весенний и летний сезоны обусловлена ветровой деятельностью над бассейном. Сравнение величин *K* со средней *S* показывает прямую зависимость интенсивности циркуляции глубинных вод в трофич. слой от величины *K*. Данные автора подтверждают предположение В. А. Водяницкого (Тр. Сев. биол. станции АН СССР, 1948, **6**, 386) о глубоком водообмене между O_2- и H_2S-зонами Черного моря. Разная интенсивность водообмена в разные годы, обусловленная разной ветровой деятельностью, является основной причиной изменения гидрохим. показателей в трофич. слое в одни и те же сезоны разных лет. О. Шишкина

22748. Хранение проб морской воды для определения растворенных неорганических фосфатов. Мерфи, Райли (The storage of sea-water samples for the determination of dissolved inorganic phosphate. Murphy J., Riley J. P.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 4, 318—319 (англ.; рез. нем., франц.)

Автор проверил рекомендуемые ранее методы хранения проб морской воды (МВ) для последующего определения иона PO_4. Пробы МВ (Cl 18,7%) были профильтрованы (фильтры ватман № 1), и PO_4^{3-} определяли методом Харвея (Harvey H. W., J. Marine Biol. Assoc., 1948, **27**, 357) с молибденовой голубой. Затем после добавления различных в-в пробы хранились в темноте при 20° в 150- *мл* стеклянных сосудах. Спустя 28 дней определение PO_4^{3-} повторялось. Были получены следующие результаты. 1. Без добавления консервирующих в-в в 2 пробах, содержащих 13,5 и 25,7 γ PO_4 — *P/л*, было найдено соответственно 15,7; 15,6 и 28,2; 29,2. Повышение, по-видимому, вызвано бактериальной или ферментативной деятельностью. 2. Добавление NaF препятствует образованию молибденовой голубой. После добавления к 3 пробам МВ (28,4 γ PO_4—*P/л*) 1 *мл* 1%-ного р-ра NaF на 100 *мл* было найдено соответственно 23,0; 26,1 и 23,8. 3. Добавление $Al(OH)_3$ и $Th(CO_3)_2$ приводит к завышенным и колеблющимся результатам. 4. После добавления к 3 пробам МВ (28,4 γ PO_4—*P/л*) 1 *мл* $CHCl_3$ на 150 *мл* было найдено 28,1; 28,5 и 28,5. Проведенное исследование показало, что наиболее эффективным является следующий метод: проба МВ фильтруется, вносится $CHCl_3$ в кол-ве ~ 0,7 *мл* на 100 *мл* МВ. Проба хранится в темноте. Применение посуды из полиэтилена не рекомендуется из-за сильной адсорбции PO_4^{3-} полиэтиленом. О. Шишкина

22749. Карбонаты и бикарбонаты в природной воде. Де-Франческо (Carbonati e bicarbonati nelle acque naturali. De Francesco Franco), Boll. lab. chim. provinc., 1956, **7**, № 2, 57—61 (итал.)

Рассматриваются равновесия между CO_2, карбонатами и бикарбонатами в природных питьевых водах. В некоторых водах устанавливается присутствие углекислого иона CO_3^{2-}. Применяли потенциометрич. метод при титрованиях 0,05 н. NaOH и 0,02 н. HCl и получали точное определение конц-ий CO_2 и ионов HCO_3^{2-} и HCO_3^-. Средняя ошибка определения на основе отклонений от средней кривой результатов составляет 1% для свободной CO_2 и аниона CO_3^{2-} и от ±2 до ±5% для аниона HCO_3^-. Приведен метод расчета и описан прибор для титрования воды без соприкосновения с CO_2, содержащейся в воздухе. Н. Халатова

22750. Ионный обмен и химизм грунтовых и минеральных вод. Швилле (Ionenumtausch und der Chemismus von Grund- und Mineralwässern. Schwille Friedrich), Z. Dtsch. Geol. Ges., 1954 (1955), **106**, № 1, 16—22 (нем.)

Обзор. Библ. 12 назв. М. Яншина

22751. К физико-химической характеристике соляных озер Тувы. Лепешков И. Н., Соловьев В. К., Смирнова Н. Н., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, **27**, 380—392

Большинство соляных озер (СО). Тувы имеет площадь до 5 *км²* и приурочены к бессточным котловинам. Отмечается 4 группы СО: 1) СО центральной части Тувы с содержанием в вес.%: HCO_3 0,020—0,127, SO_4 0,015—10,412, Cl 0,009—8,200, Ca 0,002—0,032, Mg 0,004—1,204, K 0,015—0,055, Na 0,012—6,964; 2) СО предгорий южного склона хребта Танну-Ола с содержанием в вес.%: HCO_3 0,018—0,120, SO_4 0,726—3,136, Cl 0,966—14,143, Ca 0,004—0,039, Mg 0,014—1,171, K 0,043—0,141, Na 0,674—8,482; 3) слабоминерализованные озера и солончаки Туранской котловины с содержанием в вес.%: HCO_3 0,016—0,076, SO_4 0,092—1,866, Cl 0,052—1,547, Ca 0,014—0,074, Mg 0,0105—0,195, K 0,031—0,046, Na 0,0731—1,428; 4) слабоминерализованные озера Убса-Нур и Амангендын-Холь; воды озера Убса-Нур немногим отличаются по хим. составу от вод Аральского моря и содержат (в вес.%): HCO_3 0,079, SO_4 0,421, Cl 0,562, Ca 0,0004, Mg 0,060, K 0,024, Na 0,498.

По хим. составу рассолов и солевых отложений СО, в основном, относятся к I классу (по классификации Н. С. Курнакова) с коэфф. метаморфизации $K = MgSO_4/MgCl_2 > 0$. Озера Хадын, Шара-Нур — сульфатно-содовые, аналогичны озерам Кулундинской степи. Сульфатные озера Чедыр и Сватиково имеют наибольшее практич. значение. Соленакопления Тувы приурочены к отложениям D_1. М. Глебова

22752. **Гидрохимический облик Цимлянского водохранилища в период ввода его в эксплуатацию. Фесенко Н. Г.,** Гидрохим. материалы, 1955, **25,** 69—97

Детальные гидрохимич. исследования водохранилища (В) были проведены в июле 1952 г., когда В, заполненное водой, вступило в эксплуатацию. Экспедиционное исследование производилось с борта судна по шести поперечным и одному продольному профилю; общее кол-во пунктов составило 122. Изучался хим. состав поверхностного горизонта В (0,5 *м*) и на разных глубинах. Составлены карты распределения в поверхностном горизонте В различных компонентов. Общая минерализация вод уменьшается от верховьев В по направлению к югу, к оси В от < 450 до > 225 *мг/л*. То же наблюдается и по отношению различных ингредиентов (в *мг/л*): для SO_4<55 до >25, для Cl от 40 до > 15, для Ca от < 70 до > 40, для Mg от < 20 до > 10. Для биогенных элементов такой закономерности не наблюдается, их содержание колеблется (в *мг/л*): P в максим. кол-ве 0,01—0,05 в верховьях и низовьях В, миним. 0,01 в центральных частях В, NH_4 от > 0,07 до > 0,01, NO_2 от > 0,04 до > 0,01, NO_3 0,05—0,1, окисляемость 3—10. Также определялись растворенные в воде газы, pH и физ. свойства. М. Коф

22753. **Изменения качества воды верхней Волги после зарегулирования. Драчев С. М.,** Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 4, 10—13

Зарегулирование (З) плотинами течения изменило гидрогеологич. режим верхней Волги, что отразилось на качестве воды: изменился режим взвешенных в-в, цветность, бактериальные показатели, а также щелочность (Щ) и солевой состав. До З жесткость (Ж) воды рек Волги, Шексны и Мологи была 0,7—7 *мг-экв/л*, в составе анионов преобладали бикарбонаты. Щ незначительно отличалась от величины общей Ж. Образование водохранилищ выравнило колебания и понизило содержание растворенных в воде солей. Колебания карбонатной Ж после З составляют 0,4 *мг-экв/л*, намного меньше, чем в реке. У Ярославля после З максим. уровни понизились на 4,51 *м*, миним. повысились на 0,59 *м*. Значительно уменьшились скорости течения в период паводка и несколько увеличились в остальное время года. Резко замедлилась скорость течения на участках выше плотин и местами водоемы приобрели черты «озерности».

М. Глебова

22754. **Гидрофации речных вод Донского бассейна. Жаггар К. Б., Лифшиц Г. М.,** Тр. Воронежск. зоовет. ин-та, 1956, **13,** 79—89

Химический состав воды р. Дон и притоков изучался с 1900 по 1950 г. и представлен 644 анализами. Все реки бассейна (Б) относятся к двум широтным зонам — лесостепной (воды карбонатной формации) и степной (воды сульфатной формации). Выделены также 4 гидрохим. провинции в соответствии с ведущими гидрофациями: 1) гидрокарбонатно-кальциево-сульфатных вод (северо-западная, частично центральная и западная части Б) с содержанием в (*мг/л*): HCO_3 68,9—465,0, Ca 18,5—164,0, SO_4 6,1—164,0, Cl следы — 75,0, Na + K следы — 67,5; Mg следы — 34,0; минерализация (M) 101,0—859,0, 2) гидрокарбонатно-сульфатно-кальциевых вод (северо-восточная и восточная части Б) с содержанием в (*мг/л*): HCO_3 52,1—442,0, SO_4 23,0—248,4, Ca 14,4—142,3, Cl 4,0—141,7; Na + K 1,7—114,2; Mg 3,8—37,8; M 109,7—999,0; 3) сульфатно-натриево-хлоридных вод (юго-восточная часть Б) с содержанием (в *мг/л*): SO_4 571,0—4217,0, Na + K 207,5—3068,0, Cl 185,0—2692,0, Ca 112,4—501,0 HCO_3 116,2—475,0, Mg 38,8—408,0, M 1146,1—10978,0; 4) сульфатно-гидрокарбонатно-натриевых вод (южная часть Б) с содержанием (в *мг/л*): SO_4 218,1—530,7, HCO_3 160,0—397,0, Na + K 87,8—318,0, Cl 42,0—257,0, Ca 71,0—160,1, Mg 19,0—72,0, M 540,0—1542,0. Гидрофации провинции устойчивы во времени и пространстве, имеют определенные предельные величины M и гидрохим. режима. М. Глебова

22755. **Гидрогеологические и геохимические исследования истока сероводородных минеральных вод курорта Смрдаки в Словакии. Яначек, Янак** (Hydrogeologická a geochemická studie vývěrů sírovodíkových minerálních vod v lázních Smrdáky na Slovensku. Janáček Josef, Janák Jaroslav), Geol. práce. Zprávy, 1956, № 5, 62—107 (чеш.; рез. русс., нем.)

На основе систематич. геохим. разведки глубоко залегающих минер. вод курорта установлено, что они являются щелочно-солеными и относятся к гидрокарбонатнонатриевому типу. Эти воды содержат также J, значительное кол-во свободного и связанного H_2S и насыщены CH_4. М. Коф

22756. **Химический и физико-химический анализ воды источника «Конча» в Серрапетроне (Мацерата). Вашеллари** (Analisi chimica e chimico-fisica dell'acqua denominata «Fonte della Concia» di serrapetrona (Macerata). Vascellari Francesco), Boll. lab. chim. provinc., 1956, **7,** № 2, 63—64 (итал.)

Вода прозрачная без цвета, вкуса и запаха; т-ра 12—13°; pH 7,1; радиоактивность 2,03 *мμ кюри.* Общее кол-во газов, растворенных в 1 *л* воды при т-ре источника, приведенное к 0° и 760 *мм* (в *см*^{3}): свободная CO_2 17,05; O_2 6,00; N_2 и редкие газы 15,80; нерастворимый остаток при 180° 0,2416 *г/л*; NH_3, нитриты, нитраты, сульфиды отсутствуют; общая жесткость (в французских градусах) 2,5. Хим. состав остатка при 180° (*л/г*): K 0,00164; Na 0,00609; Mg 0,00170; Ca 0,08371; Fe 0,00010; Al 0,00002; Cl 0,01772; F 0,00009; SO_4 0,01086; HCO_3 0,23790; H_2SiO_3 0,01404. Вода классифицируется как гидрокарбонатно-сульфатно-кальциево-магниевая; имеет терапевтич. действие, растворяя почечные камни. Н. Халатова

22757. **К изучению термоминеральных вод Муле Якуб (состав, старение и радиоактивность). Гроде, Родье** (Contribution à l'étude des eaux therminérales de Moulay Yacoub (composition, vieillissement et radioactivité). Graudé Ch., Rodier J.), Compt. rend. Soc. sci. natur. et phys. Maroc, 1955, № 4, 78—81 (франц.)

Терма Муле Якуб с pH 6,2 следующего состава в *мг/л*: сухой остаток 31 500, прокаленный 25 000, Σ H_2S 23,5; NH_4 13,0; K 1055, Na 8747; Mg 292,8, Ca 1100; Cl 17 146; сульфатов нет. Радиоактивность в *μμ кюри* на *л* газа; Rn спонтанного 4,5, общего 16,4; растворенного Rn на *л* воды, 1,24 общего 71 000, дегазированная вода практически нерадиоактивна. Изучалось старение воды в течение м-ца; общая минерализация не менялась, появлялась мутность, pH быстро изменялось в одну минуту на воздухе, от 6,2 до 7,2, после 25 дней — до 8,2. Происходила диффузия газов из р-ра и окисление сероводорода. Вода должна храниться без доступа воздуха. М. Яншина

22758. **Электропроводность природных минеральных вод и минеральная вода «Банья Вручица» около Теслича. Станчич** (Električna provodljivost prirodnih mineralnih voda i mineralne vode Banje Vrućice kod Teslića. Stančić Bogdan), Архив фар-

мац., 1956, **6**, № 3-4, 124—128 (сербо-хорв.); рез. нем.)

22759. **Геолого-гидрохимические особенности участка выхода сернистого минерального источника в верховьях бассейна р. Арпа. Аветисян Р. А., Малхасян Э. Г.,** Сб. научн. тр. Ереванск. политехн. ин-т, 1956, № 13, вып. 3, 33—39

Вблизи курорта Джермук выходят сернистые источники. Среди них наибольший интерес представляют источники № 1 и 2, выделяющие сероводород. Непосредственно у выхода на поверхность H_2S окисляется и образует сернистый осадок в виде студенистой массы желто-белого цвета, а на некотором удалении от выходов источников отлагается охристая масса. Хим. анализы сернистого осадка и охристой массы показали соответственно следующий их состав: SiO_2 61,85 и 29,7; TiO_2 0,49 и 0,55; Al_2O_3 21,78 и следы; Fe_2O3 0,27 и 55,18; FeO 0,27 и 0,18; MgO 0,27 и 0,45; CaO 0,54 и 0,27; K_2O 1,19 и 0,16; H_2O 0,0 и 3,05; п. п. п. 0,0 и 10,58; S 13,14 и 0,0; SO_3 0,39 и 0,0. В нескольких десятках метров от минер. источника происходит скопление самородной серы, гипса, медного купороса, цеолитов и алунита. Образующийся в районе источника каолинит значительно отличается от каолинита, образующегося в коре выветривания. М. Коф

22760. **Об особенностях химизма подземных вод бучагско-каневского водоносного горизонта Днепровско-Донецкой впадины. Цапенко И. И., Елисеева М. П.** (До питання про особливості хімічного складу підземних вод бучацько-канівського водоносного горизонту Дніпровсько-Донецької западини. Цапенко І. І., Элісеева М. П.), Геологічний ж., 1956, **16**, № 3, 44—51 (укр.; рез. русс.)

Для исследуемых вод характерна невысокая минерализация 0,5—3 *г/л*, лишь в отдельных местах достигающая 12 *г/л*; воды в основном $HCO_3 - Cl - Na$ и $Cl - HCO_3 - Na$ типа. Химизм вод зависит от литолого-минералогич. состава пород (наличие глауконита, фосфоритов, загипсованности, солености, битуминозности). Формирование хим. состава происходит под влиянием процессов выщелачивания, катионного обмена и десульфатизации. Л. Флерова

22761. **Микроэлементы в подземных водах южного склона Советских Карпат. Бабинец А. Е., Радько Н. И.** (Мікроелементи в мінеральних водах південного схилу Радянських Карпат. Бабинець А. Є., Радько Н. Й.), Геологічний ж., 1956, **16**, № 2, 21—29 (укр.; рез. русс.)

Многочисленные источники по данным хим. анализов подразделены на углекислые (УИ), сероводородные (СИ) и соленые. Спектральный анализ показал для УИ содержание Ba, часто Sr, Ni, F, B, J, в малых кол-вах Cu, Pb, Ag. В УИ типа Ессентуков отмечено высокое содержание J (4,2—1418 *γ/л*) и B (5—25 *мг/л*). Кол-во F колеблется в пределах 0,1—3,0 *мг/л*. СИ и высокоминерализованные воды бедны микроэлементами. Происхождение микроэлементов, а также J, F, B связывается с отложениями осадочных и вулканич. толщ Закарпатья. Л. Флерова

22762. **Погребенная вода в нефтеносных песках и песчаниках. Энгельгарт В. Ф.** В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. I. М. Гостоптехиздат, 1956, 392—409

Даны сведения о зоне неизменяющейся водонасыщенности полученные в результате теоретич. расчетов и эксперим. изучения моделей. М. Яншина

22763. **К вопросу определения минерализации пластовых вод и коллекторских свойств пластов по данным кароттажа в Западно-Сибирской низменности. Черемeнский Г. А.,** Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1956, вып. 8, 224—237

См. также: Методы хим. анализа минералов 23511, 23885. Радиоактивность. Изотопы 21899, 21901, 21903—21907, 21910, 21912, 21915—21917, 22215, 22217, 22218, 22223, 22224. Структура, состав и св-ва минералов 22062, 22065, 22067, 22073—22076, 22118, 23876. Состав и св-ва минералов, руд, почв, пород, природных вод, воздуха и углей 22058, 22148, 22301, 22305, 22308, 22310, 22566, 23362, 23388, 23391, 23392, 23399, 23407, 23415, 23433, 23435, 23441, 23446—23448, 23453, 23459, 23465, 23466, 23471, 23476, 23477, 23499, 23506, 23507, 23883, 24066, 24068, 24072, 24156. Распр. элементов в природн. объектах 6939Бх, 7398Бх, 7399Бх, 7400Бх, 7401Бх, 7984Бх. Микроэлементы и минералы в живых организмах 6933Бх, 6935Бх, 6936Бх, 6938Бх, 6963Бх, 7427Бх, 7476Бх, 7494Бх, 7551Бх. Др. вопр. 22036, 22043, 22057, 22091, 22334, 22565

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

22764. **Изучение симметрии полициклических углеводородов. II. Эквивалентность «амфи» положений в молекуле нафталина. III. Эквивалентность «про» положений в молекуле нафталина. IV. Эквивалентность положений 1 и 4 в молекуле нафталина. Янчевский, Сушко** (Studies on the elements of symmetry of polynuclear hydrocarbons. II. The equivalence of «ornphi» postitions in the naphtalene molecule. III. The equivalence of «pros» positions in the naphthalene molecule. IV. The equivalence of positions 1 and 4 in the naphthalene molecule. Janczewski M., Suszko J.), Bull. Soc. amis sci. et lettres Poznań, 1954—1956, **B13**, 5—23; 25—37; 39—51 (англ.; рез. русс.)

II. Эквивалентность 2- и 6-положений в молекуле нафталина, и наличие в ней центра симметрии между 9 и 10 атомами C доказано тем, что полученная нафталин-2,6 *бис*-сульфинилуксусная к-та (I) существует лишь в виде мезоформы и рацемата; других диастереоизомеров I не обнаружено. Нафталин-2,6-*бис*-тиогликолевую к-ту (II) действием $SOCl_2$ превращают в хлорангидрид, т. пл. 75—76°, который кипячением со спиртом переводят в этиловый эфир, выход 59%, т. пл. 91—92° (из сп. и ацетона) (метиловый эфир II, т. пл. 100—101°), который при действии 30%-ной H_2O_2 дает этиловый эфир I, т. пл. 123—130°, разделенный дробной кристаллизацией из спирта на *рац.*-эфир I, т. пл. 142—143°, и *мезо*-форму эфира I, т. пл. 144—145°, обладающей меньшей растворимостью. I при действии HJ превращается в II. Омыление эфира *рац*-I приводит к *рац*-I, т. пл. 186° (разл.); омыление эфира *мезо*-I — приводит к *мезо*-I, т. пл. 290—294° (разл.). *Мезо*-I и *рац*-I дают с алкалоидами в водн. ацетоне средние соли: соль *мезо*-I с цинхонидином, т. пл. 159—160° (разл., из разб. ацетон), $[\alpha]^{20}D - 96,2°$ (в 90% сп.); с бруцином, т. пл. 172—173° (разл.), $[\alpha]^{20}D - 9,4°$ (хлф.-сп., 1 : 1); с хинином, т. пл. 106—107° (из сп.), $[\alpha]^{20}D \pm 139,6°$ (в 96% сп.); со стрихнином, т. пл. 167—168° (разл.), $[\alpha]^{20}D - 9,3°$ (хлф.-сп., 1 : 1). Кристаллизацией соли I с хинином получен (+)-I, $[\alpha]^{20}_D + 213°$ (в 1-%-ном KOH).

Разделением с цинхонидином получен (—)-I, $[\alpha]^{20}_{D}$—212°. (в 1% KOH), т. пл. 294—295°. (+)- и (—)-I в 1% р-ре KOH заметно не рацемизуются. Кипячение I в лед. CH_3COOH с 30%-ной H_2O_2 приводит к нафталин-2,6-*бис*-сульфонилуксусной к-те, т. пл. 291° (разл.; из сп. 50%).

III. Эквивалентность 2- и 7-положений в молекуле нафталина и наличие в ней плоскости симметрии, проходящей между 9 и 10 С-атомами перпендикулярно плоскости молекулы, доказаны тем, что полученная нафталин-2,7-*бис*-метилтиогликолевая к-та (III) существует лишь в виде мезоформы и рацемата, других диастереомеров не обнаружено. Хлорангидрид 2,7-нафталиндисульфокислоты восстанавливают Zn-пылью в кипящем спирте, добавляя конц. HCl, восстановление продолжают $NaHSO_3$ в 10%-ном р-ре NaOH, нагревая на водяной бане. Полученный нафталиндитиол-2,7 (Na-соль) действием водн. $CH_3CHBrCOONa$ при 2° переводят в III, выход 46%, т. пл. 192—196° (из водн. сп.). Амид III (из III и PCl_5, затем NH_3), т. пл. 172—190° (из сп.). Из 23 *г* III получают 3 *г мезо*-III, т. пл. 122—124° (водн. сп.), и 3,4 *г рац*-III, т. пл. 198—200° (из сп.). Получены средние соли *рац*- и *мезо*-III с алкалоидами. Дробной кристаллизацией из разб. CH_3OH соли *рац*-III с хинином выделяют соль (+)-III с хинином, т. пл. 188—189°, $[\alpha]^{20}D$ — 37,2° (в CH_3OH), в-во с 5% водн. NaOH дает (+)-III, т. пл. 119—121° (из разб. сп.), $[\alpha]^{20}D$ + 199° (в сп.). Дробной кристаллизацией из спирта соли *рац*-III с бруцином выделена соль (—)-III с бруцином, т. пл. 137° (разл.), $[\alpha]^{20}D$—75° (в сп.); действием 1% р-ра KOH получена (—)-III, т. пл. 119—121° (из разб. сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 198° (в сп.). Соль *мезо*-III с хинином, т. пл. 134—136° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 121° (в CH_3OH). Окисление III 30%-ным р-ром H_2O_2 при 75—80° привело с колич. выходом к нафталин-2,7-*бис*-метилсульфонилуксусной к-те, т. пл. 114—116° (из воды). Попытка разделить в-во на рацемат и мезоформу кристаллизацией успеха не имела.

IV. Эквивалентность 1- и 4-положений в молекуле нафталина и наличие в ней плоскости симметрии, проходящей между 9 и 10 С-атомами перпендикулярно плоскости молекулы, доказаны тем, что полученная нафталин-1,4-*бис*-сульфинилуксусная к-та (IV) существует лишь в виде мезоформы и рацемата; других ее диастереомеров не обнаружено. 15 *г* хлорангидрида нафталин-1,4-дисульфокислоты восстанавливают 30 *г* Zn-пыли в 50 *мл* спирта и 7 *мл* воды, кипятят 20 мин. добавляют 49 *мл* конц. HCl и 110 *мл* спирта, затем постепенно 40 *мл* конц. HCl, кипятят до растворения Zn, выливают в воду, добавляют 15% р-р NaOH и 40 *г* $NaHSO_3$, кипятят 1—2 часа, обрабатывают при 1—2° р-ром $CH_2ClCOONa$ (из 25 *г* к-ты), кипятят 30 мин., выделяют 11 *г* нафталин-1,4-*бис*-тиогликолевой к-ты, т. пл. 202—203° (после очистки через K-соль), которую окисляют 8,55 *мл* 30% H_2O_2 в лед. CH_3COOH, выпавший осадок очищают дробной кристаллизацией из спирта, получают *рац*-IV, т. пл. 234°, маточный р-р в CH_3COOH упаривают досуха, остаток очищают кристаллизацией из спирта, получают *мезо*-IV, т. пл. 171° (разл.) Дробной кристаллизацией из водн. спирта соли *рац*-IV с бруцином выделена соль (+)-IV с бруцином, т. пл. 172—173°, $[\alpha]^{20}D$+142° (в 89,6% сп.); если кристаллизацию проводить из водн. ацетона (46,1 *мл* ацетона, 16 *мл* воды), то выделяется соль (—)-IV с бруцином, т. пл. 168—170° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ — 178,8° (в 89,6% сп.). Действие 10%-ного р-ра KOH на эти соли приводит к (+)-IV, т. пл. 212—213° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ + 521° (в 1%-ном р-ре KOH), и (—)-IV, т. пл. 212—213° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ — 539° (в 1%-ном р-ре KOH) соответственно. Получены соли *мезо*-IV с бруцином, т. пл. 163—164° (разл.; из водн. ацетона), $[\alpha]^{20}_{D}$ — 9,7° (в 89,6%-ном сп.), с хинином, т. пл. 146—148° (разл.; из водн. ацетона), $[\alpha]^{20}D$ — 145,5° (в 89,6%-ном сп.), со стрихнином, т. пл. 162° (разл.; из водн. ацетона), $[\alpha]^{20}D$ — 12,7° (в 89,6%-ном сп.). Окисление *рац*- или *мезо*-IV кипячением с 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH получена нафталин-1,4-*бис*-сульфонилуксусная к-та, т. пл. 225° (разл.; из лед. CH_3COOH).

В. Дашунин

22765. Строение оксимов. Донохью (The structure of oximes. Donohue Jerry), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 4172 (англ.)

Приведены доказательства правильности классич. ф-лы строения оксимов $R_2C{=}N{-}OH$, а не ф-лы Питта $R_2C = {}^+NH{-}O^-$. Выводы сделаны на основании работ по изучению кристаллич. структуры и водородной связи *син-п*-хлорбензальдоксима, ацетоксима, диметилглиоксима и формамидоксима.

А. Курсанова

22766. Таутомерное равновесие. I. Замещенные пиридины и их 1-оксиды. Джаффе (Tautomeric equilibria. I. Substituted pyridines and their 1-oxides. Jaffe H. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 17, 4445—4448 (англ.)

Уравнение Хамметта применено для изучения положения таутомерного равновесия между N-оксидом 4-оксипиридина (I) и 1-окси-4-пиридоном (II), между ионами N-оксида 4-(и 3)-аммонийпиридина (IIIа и IIIб) и 1-окси-4-(и 3)-аминопиридиния (IVа и IVб) и между нейтр. и биполярной формами никотиновой (V) и изоникотиновой (VI) к-т. На основании рассчитанных по ур-нию Хамметта *pK* каждой из таутомерных форм и сопоставления их с эксперим. значениями p*K* показано, что равновесие I $\rightleftarrows$ II смещено в сторону I. Из расчетов p*K* для равновесия IIIа $\rightleftarrows$ IVа найдено, что константа равновесия (*K*) равна $\sim 10^8$ и, следовательно, равновесие значительно смещено в сторону IV. Аналогично в равновесии IIIб $\rightleftarrows$ IVб $K \sim 10$. В системе нейтр. $\rightleftarrows$ биполярная форма V и VI *K* имеют значения между 10 и 40 и, следовательно, обе к-ты преимущественно существуют в биполярной форме.

Е. Переслени

22767. Установление конфигурации некоторых третичных аминов и четвертичных солей аммония. Фодор (Détermination de la configuration de certaines amines tertiaires et des sels quaternaires d'ammonium organiques. Fodor G.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 7, 1032—1039 (франц.)

Обзор. Библ. 34 назв. (ср. РЖХим, 1957, 18994).

22768. Диастереомеры α,α'-дибромглутаровой кислоты. К вопросу о конфигурации. Шотте (The diastereomers of α,α'-dibromoglutaric acid. A note on the question of configuration. Schotte Lennart), Arkiv. kemi, 1956, 9, № 5, 423—427 (англ.)

Описана попытка доказать конфигурацию диастереомеров α, α'-дибромглутаровой к-ты (I). Получить соли I с алкалоидами в различных средах не удалось, вероятно, из-за быстрой лактонизации, из чего сделано заключение, что методы, основанные на ионизации COOH-группы, непригодны для определения конфигурации диастереомеров I. Не удалось также использовать диаграммы т-р плавления смесей I с другими к-тами. Наблюдаемое для *dl*-форм гомологов I расщепление полосы CO-группы в ИК-спектре найдено и для I с т. пл. 136° (Iа), но в незначительной степени; это не позволяет сделать окончательных выводов, хотя и подтверждает принятые представления. Iа является *dl*-формой, а I с т. пл. 172° — *мезо*-формой.

Т. Амбруш

22769. Стереохимическое изучение α-оксикислот. III. Переход от L-яблочной кислоты к L-α-оксиглутаровой. Кацура (α-オキシ酸の立體化學的研究. 第3報. Lsリンゴ酸よりL-α-オキシグルタル酸への誘導. 桂博二), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 1105—1107 (япон.)

Разработан переход от яблочной к-ты (I) к α-окси-

глутаровой (**II**) по общей схеме: **I** → $OCH(CCl_3)OCOCH$-CH_2COOH (**III**) → хлорангидрид **III** (**IV**) → диазокетон $OCH(CCl_3)OCOCHCH_2COCHN_2$ (**V**) → $OCH(CCl_3)OCOCH$·$CH_2CH_2COOCH_3$ (**VI**) → дигидразид **II** (**VII**). Схема использована для превращения L-**I**, в результате получен L-**VII**, идентичный приготовленному из L-**II** обычным путем. Таким образом связана конфигурация L-**I** и L-**II**. 13 *г* **I**, 16 *г* хлоральгидрата и 25 *мл* конц. H_2SO_4 перемешивают (см. Yorston F. H., Recueil trav. chim., 1927, **46**, 711), на другой день обрабатывают ледяной водой, фильтруют, получают **III**, выход 19,5 *г*, т. пл. 178—180° (из толуола). Аналогично из L-**I** получен L-**III**, т. пл. 136—137°, $[\alpha]^{13}D + 93°$ (*c* 2,517; бзл.). Из **III** действием CH_2N_2 получен метиловый эфир **III** (**VIII**), выход 84%, т. пл. 72—73° (из петр. эф.). 1,2 *г* **VIII** в 5 *мл* спирта кипятят 30 мин. с 2 *г* гидразингидрата, получают дигидразид **I**, т. пл. 172° (из сп.). 5 *г* **III** в 25 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 10 *г* $SOCl_2$, кипятят 6 час., удаляют р-ритель в вакууме, добавляют C_6H_6, выпаривают в вакууме, остаток **IV** растворяют в эфире, обрабатывают CH_2N_2 в эфире; при охлаждении получают **V**; выход 90%, т. пл. 99° (разл.; из бзл.-петр. эф.). Смесь 0,5 *г* AgO в 15 *мл* CH_3OH и 5 *г* **V** в 135 *мл* CH_3OH кипятят 11 час., фильтруют, добавляют 2,1 *г* KOH, кипятят 2 часа, фильтруют, добавляют 7,9 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 50 *мл* CH_3OH, кипятят 3 часа, добавляют 1,5 *г* CH_3COONa, упаривают, растворяют в небольшом кол-ве воды, извлекают этилацетатом, выделяют 1,2 *г* диметилового эфира **II**, т. кип. 96—97°/1 *мм*, который обычным способом превращают в **VII**, т. пл. 158° (из CH_3OH). По аналогичной схеме из L-**I** получен L-**III**, диметиловый эфир L-**II**, т. кип. 103—105°/4 *мм*, $[\alpha]^{11}D - 34{,}5$ (*c* 2,517; вода), и L-**VII**, т. пл. 150° (из CH_3OH). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 22869.

Л. Яновская

22770. Влияние вицинальных заместителей в реакциях производных циклогексана. Муссерон (Influence des substitutions vicinales dans les réactions des dérivés du cyclohexane. Mousseron M.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 7, 1008—1019 (франц.)

Обзор работ автора и других исследователей, посвященный вопросам реакционной способности 1,2-дизамещ. производных циклогексана. Автор устанавливает связь между пространственным положением заместителей (конформацией) и направлением р-ции данного стереоизомера. С этой точки зрения рассмотрены: а) отщепление галоида от 2-хлорциклогексанолов с помощью $AgNO_3$ или разб. H_2SO_4; б) отщепление галоида от 2-хлорциклогексанолов с помощью RMgX; в) дезаминирование 1-аминоциклогексанолов с помощью HNO_2; г) р-ции гетероциклизации 1,2-дизамещ. производных циклогексана. Библ. 46 назв.

Н. Волькенау

22771. Влияние пространственных факторов на асимметрический синтез. Прелог (Influence stérique dans la synthèse asymétrique. Prelog V.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 7, 987—995 (франц.)

Обзор, посвященный вопросам, связанным с асимметрич. синтезом (АС). Рассмотрены те случаи, где асимметрич. С-атом образуется из С-атома, связанного двойной связью (взаимодействие α-кетокислоты с RMgX, восстановление α-метокислоты или непредельного соединения). Рассмотрено влияние конфигурации оптически активного вспомогательного в-ва (ВВ) на конфигурацию конечного продукта и приведено правило, которое позволяет по конфигурации ВВ определить конфигурацию продукта или наоборот. На материале эксперим. работ автора подробно рассмотрено влияние строения ВВ на оптич. выход в АС. Разобраны некоторые случаи гетерогенного АС (каталитич. гидрирование эфиров β-метилкоричной к-ты и оптически активных спиртов). Рассмотрен вопрос о зависимости между оптич. выходом и энтальпией активации. Обсужден асимметрич. циангидриновый синтез в присутствии оптически активного основания в качестве катализатора. Библ. 21 назв.

Н. Волькенау

22772. Стереохимия реакций, идущих в присутствии никеля Ренея. IV. Гидрогенолиз функциональных групп в ряду α-замещенных α-фенилпропионовых кислот. Боннер, Здерич (The stereochemistry of Raney nickel action. VI. Functional group hydrogenolyses in the α-substituted α-phenylpropionic acid series. Bonner William A., Zderic John A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3218—3221 (англ.)

Исследован гидрогенолиз функциональных групп в эфирах α-замещ. α-фенилпропионовых к-т, $CH_3C(R)$-$(C_6H_5)COOR'$, $R=OH$, $R'=CH_3$ (**I**) (или C_2H_5); $R=OCH_3$, $R'=CH_3$ (**II**), $R=NH_2$, $R'=C_2H_5$ (**III**); $R=NHCHO$, $R'=CH_3$ (**IV**) в спирте при кипячении со скелетным Ni-катализатором. Дегидроксилирование оптически активных **I** в 2-фенилпропионаты проходит преимущественно с сохранением конфигурации, но не столь стереоспецифично, как принималось ранее (Bonner W. A., Zderic J. A., Casaletto J. A., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5086). *D*-(+)-**II** превращается в *D*(+)-2-фенилпропионат с существенным сохранением конфигурации. По мнению авторов, малую степень рацемизации **I** и **II** в ходе гидрогенолиза можно объяснить стерохим. направленностью р-ции между адсорбированными на поверхности катализатора карбониевым и гидрид-ионами. В условиях р-ции (+)-**III** вместо деаминирования происходит гидрирование бензольного ядра с образованием (+)-2-циклогексил-2-аминопропионата (**V**); присутствие свободной аминогруппы сильно облегчает такое гидрирование. При аналогичной обработке **IV** не изменяется совсем. 2-хлор-2-фенилпропионамид (**VI**) гладко отщепляет хлор, переходя в амид 2-фенилпропионовой к-ты (**VII**). 1,42 *г* *D*-(+)-**II**, $[\alpha]^{22,5}$ *D* 46,2°, и 9 *г* катализатора кипятили 2 часа в 50 *мл* абс. спирта; выход 2-фенилпропионата 69%, α^{23} *D* 53° (с 5,5; в сп.). При кипячении (5,25 часа) 2 *г* (+)-**III**, $[\alpha]^{28}$ *D* 24,9° (с. 2,61, в сп.). $[\alpha]^{25}$ *D* 5,48° (*l* 0,5) изомер выделен через 2-формильное производное с хинином) и ~20 *г* катализатора в 50 *мл* абс. спирта, с последующей очисткой через HCl-соль, получен **V**, $[\alpha]^{27}$ *D* 18,66° (*c* 2,84, в сп.), α^{27} *D* 8,57 (*l* 0,5). Восстановление рацемич. **III** $LiAlH_4$ в эфир. р-ре привело к 2-циклогексил-2-аминопропанолу-1. при окислении которого йодной к-той с 22%-ным выходом выделен метилциклогексилкетон. Нагреванием (4 часа) в кипящем абс. спирте (20 *мл*) неочищ. продукта 43%, т. пл. 88—93° (из бзл.). Сообщение V см. РЖХим, 1956, 35729.

Ю. Сорокин

22773. Пространственные препятствия мезомерии в полихлорполиенах. Сообщение II. Перхлоргексадиен-1,5-ин-3 и *цис*-3,4-ди-*н*-гексахлоргексатриен-1,3,5. Рёдиг А., Киперт (Sterische Mesomeriehinderung bei Polychlor-polyenen, II. Mitteilung. Perchlor-hexadien-1,5-in-3 und *cis*-3,4-di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5). Alfred Roedig, Klaus Kiepert), Chem. Ber., 1955, **88**, № 6, 733—741 (нем.)

Получены перхлоргексадиен-1,5-ин-3 (**I**) и *цис*-3,4-ди-Н-, [α] гексатриен-1,3,5 (*цис*-**II**) и изучено влияние размера заместителей на степень сопряжения кратных связей **I**, **II** и их производных. При самоконденсации 1,3-ди-Н-тетрахлорпропена (Prins H. J., Re-

cueil trav. chim. 1949, 68, 217) в присутствии $AlCl_3$ в CH_2Cl_2 получают 1,3,4,6-тетра-Н-октахлоргексен-1 (**III**), т. кип. 124°/0,01 *мм*, т. пл. 26—28°. Хлорированием **III** (100°, 6 час.) получен 1,3,4,6-тетра-Н-декахлоргексан (**IV**), т. пл. 143—143,5° (из сп.); при 210—220° из **II** образуется перхлор-1-метиленциклопентен-3 (**V**), т. пл. 183° (из сп.-лигр.). Хлорирование жидким Cl_2 приводит к 3,4-ди-Н-додекахлоргексану (**VI**), т. пл. 108—109° (из сп.). Окислением **III** дымящей HNO_3 (210°, 2 час.) получают **IV**. Дегидрохлорированием **VI** в эфире действием метанольного KOH при 10° (выдержка 12 час.) получен перхлоргексадиен-2,4 (**VII**), т. кип. 116°/0,005 *мм*, $n^{20}D$ 1,5865. Строение **VII** доказано восстановлением Zn-пылью в спирте с образованием полиацетилена и термич. разложением (260—305°) до **V**. Дегидрохлорированием **IV** спирт. KOH получают **I**, т. пл. 54,5—55° (из петр. эф.). Строение **I** доказано восстановлением Zn-пылью, хлорированием (150°, 8 час.) до **V** и бромированием до 3,4-дибромгексахлоргексатриена-1,3,5 (**VIII**), т. пл. 70° (из сп.). При окислении **I** дымящей HNO_3 образуется перхлоргексадиен-1,5-дион-3,4 т. пл. 88,5—89°. Гидрированием **I** в этилацетате над Pd/c получают *цис*-**II**, т. кип. 80—81°/0,005 *мм*, $n^{20}D$ 1,5954. *Цис*-**II** в CCl_4 при облучении УФ-светом в присутствии следов J_2 дает *транс*-**II**, т. пл. 98°. *Цис*-**II** при кипячении (1 мин.) дает *транс*-**II**. Из *цис*-**II** с дымящей HNO_3 образуется дихлормуконовая к-та; диметиловый эфир, т. пл. 152—152,5°. Бромированием *цис*-**II** в CCl_2 получают 3,4-дибромгексахлоргексадиен-1,5, т. пл. 128—129° (из ацетона). Приведены кривые ИК-и УФ-спектров **I**, *цис*- и *транс*-**II**; и УФ-спектр **VIII**. На основании рассмотрения УФ-спектров и пространственных моделей авторы приходят к выводу, что в результате пространственных препятствий в **VIII** почти полностью подавлено сопряжение двойных связей. Из 2 возможных поворотных изомеров, симметричного и несимметричного, **II** наиболее вероятно имеет несимметричное строение. На этом основании сделан вывод, что при гидрировании тройной связи полиенинов образуется наиболее энергетически бедный поворотный изомер с наибольшей степенью сопряжения. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 22354. Т. Нагибина

22774. Циклы средних размеров. II. Пространственные препятствия мезомерии в 1,2-бензоциклен-3-онах и родственных соединениях. Хейсген, Рапп, Уги, Вальц, Мергенталер (Mittlere Ringe. II. Sterische Hinderung der Mesomerie in 1,2-Benzocyclen-3-onen und verwandten Verbindungen. Huisgen Rolf, Rapp Walter, Ugi Ivar, Walz Helmut, Mergenthaler Eugen), Liebigs Ann. Chem., 1954, 586, № 1/2, 1—29 (нем.)

Исследована зависимость свойства 1,2-бензоциклононов (o-$C_6H_4CO(CH_2)n_{-4}CH_2$ (**I**) и родственных соединений от величины кольца (для «средних» колец n = 7—14). Для сравнения использованы УФ-спектры **I**, их арилгидразонов и оксимов, 1,2-бензоцикленов-1 (o-$C_6H_4(CH_2)n_{-3}CH_2$) (**II**), полярограммы **I**, скорости образования семикарбазонов **I**, сольволиза 1,2-бензо-3-хлорцикленов-1 (o-$C_6H_4CHCl(CH_2)n_{-4}CH_2$) (**III**), присоединения брома к 1,2-бензоцикладиенам-3 (o-$C_6H_4CH = CH(CH_2)n_{-5}CH_2$) (**IV**). Рассмотрение моделей молекул и сравнение свойств приводит авторов к выводу, что при переходе от 6-членного к 7-членному кольцу нарушается копланарность бензольного ядра и карбонильной группы, что приводит к ослаблению сопряжения. В виде кривых даны УФ-спектры следующих в-в: (**а**, **б**, **в**, **г** соответствуют n = 5, 6, 7, 8) α-инданона (**Iа**), α-тетралона (**Iб**), бензосуберона (**Iв**), бензоциклооктенона (**Iг**) и ацетофенона (**V**), оксимов **I а-г** и циклогексанона (**VI**), **II а-г** и *о*-ксилола. Во всех случаях переход к 7- и 8-членным циклам связан с уменьшением поглощения. В УФ-спектрах р-ров *п*-нитрофенилгидразонов в спирте наблюдаются три максимума. Получены *п*-нитрофенилгидразоны (указаны т-ры плавления в °С); **Iа**, 234—234,5; **Iб**, 228—229; **Iв**, 207,5; **Iг**, 112,5—114. 2,4,6-тринитрофенилгидразоны **Iв** и **Iг** в *цис-транс*-изомерных формах (α и β). Перечисляются т-ры плавления в °С тринитрофенилгидразонов: **V** 251—251,5; **Iа**, 261—261,5; **Iб**, 247,5—248 ;**Iв**, α, 199—200; **Iв**, β, 155—156; **Iг**, α, 177,5—178; **Iг**, β, 168—169. Потенциалы полуволн (в *в*) при полярографировании в 80%-ном изопропаноле с 0,1 *М* $(C_2H_5)_4N$-OH: **Iа** 1,74, **Iб** 1,74, **Iв** 1,81, **Iг**, 1,78; то же для оксимов **I** (50-ный изопропанол + KCl при pH 2,1; ацетатно-фосфатный буферный р-р): **Iа** 1,06, **Iб** 1,01, **Iв** 1,10, **Iг** α 1,14, **VI** 1,33. Исследована кинетика образования семикарбазона **Iг**, этанолиза **III а-г** и присоединения брома к **IV а-г**. α-Оксим **Iг** получен кипячением смеси 14,5 ммоля, **Iг**, 25 ммолей $NH_2OH \cdot HCl$, 12,5 ммоля K_2CO_3, 40 *мл* спирта и 20 *мл* воды (выпадающее после добавления 40 *мл* воды масло закристаллизовывается через 2 дня), выход 80—90%, т. пл. 84—85° (из петр. эф.). β-Оксим получен из 10 *г* **Iг**, 10 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, 12 *г* $NaHCO_3$, 100 *мл* 60% спирта, 2 *мл* лед. CH_3COOH без нагревания; после выливания в воду масло закристаллизовывается при охлаждении, т. пл. 114,5° (из бензола-циклогексана, затем холодного метанола); при попытке перекристаллизации из кипящего спирта или диоксана (медленнее из бзл.) превращается в α-форму. 1,2-бензо-3-хлорциклогептен-1 (**IIIв**, т. кип. 112,5—114°/8 *мм*) получен с выходом 91% действием тионилхлорида (15% избытка) на бензосуберол (т. кип. 141—143/10 *мм*, т. пл. 100—1°, из петр. эф.), образующийся с выходом 98% из $LiAlH_4$ и бензосуберона. Аналогично из 1,2-бензо-3-оксициклооктена-1 получен **III г**. **IV б** (т. кип. 110—1°/32 *мм*) получен из 12 *г* 1,2-дибром-1,2,3,4-тетрагидронафталина и 50 *г* Zn-пыли в абс. спирте при 60°; **IV в** (т. кип. 106—8°/12 *мм*) — из 1,2-бензоциклогептениламин-3-хлоргидрата перегонкой в вакууме или из 6,6 *г* бензосуберола кипячением с 12 *мл* 48%-ного HBr и 0,1 *г* красного фосфора и затем с 3 *мл* конц. H_2SO_4. Из 1,5 *г* оксима **I г** в 60 *мл* абс. спирта и 7 *г* Na при кипячении образуется 82% 3-амино-1,2-бензоциклооктена-1 (**VII**), т. кип. 145—8°/12 *мм*. Хлоргидрат **VII** при 280—290° в высоком вакууме дает 42% 1,2-бензоциклооктадиена-1,3 (**IV г**), т. кип. 123—5°/20 *мм*. **IV г** получен также из 1,2-бензоциклооктен-1-ола-3 способом, описанным выше для **IV в**. Сообщение I см. Chem. Ber., 1952, 85, 826.

В. Потапов

22775. Циклы средних размеров. III. Свойства и реакции 1,2-бензлактамов. Хейсген, Уги, Браде, Рауэнбуш (Mittlere Ringe. III. Eigenschaften und Reaktionen der 1,2-Benz-lactame. Huisgen Rolf, Ugi Ivar, Brade Heinz, Rauenbusch Erich), Liebigs Ann. Chem., 1954, 586, № 1/2, 30—51 (нем.)

Путем сравнения УФ-спекторов 1,2-беналактамов (o-$C_6H_4NCO(CH_2)n_{-5}CH_2$) (**I**), скорости бромирования **I** в *п*-положение к азоту и основности **I** при n от 5 до 9, авторы делают выводы о связи наступающего в циклах средних размеров нарушения копланарности бензольного ядра и амидной группы с их взаимным влиянием. С ростом n уменьшается поглощение, и $\lambda_{макс}$ сдвигается в коротковолновую область. Скорость бромирования **I** в лед. CH_3COOH падает с ростом n (**а**, **б**, **в**, **г**, **д** соответствуют n = 5, 6, 7, 8, 9; скорость бромирования ацетанилида принята за 1):**Iа** 12,5; **Iб** 1,5;

Iв 0,24; **Iг** 0,033; **Iд** 0,00033; ацет-*о*-толуидид 0,27. Измеренная при помощи потенциометрич. титрования $HClO_4$ в CH_3COOH основность I равна: **Iа** 2,37; **Iб** 1,76; **Iв** 1,53; **Iг** 0,98; **Iд** 0,97; 3,3-диметилоксиндола 2,66. Для **Iг** и высших циклов можно построить не имеющие напряжения *цис*-(II)- и *транс*-(III)-модели, в то время как для **Iб** возможна лишь *цис*-конфигурация. Доказательство *транс*-конфигурации **Iд** дано на основании сравнения скорости перегруппировки его N-нитрозопроизводного в диазоэфир $(o\text{-}C_6H_4NNOCO(CH_2)_{n-5}CH_2)$ (IV), способный к азосочетанию с β-нафтолом (Huisgen R., Reinertshofer J., Z. Naturforsch., 1951, **6в**, 395). **Iб** получен р-цией Шмидта (Briggs L. H., Ath G. C. de, J. Chem. Soc., 1937, 456). **Iв** получен из оксима α-тетралона (V) по ранее описанной методике (Schröter G., Ber., 1930, **63**, 1308), а также р-цией Шмидта, выход 79%, т. пл. 140—141°. **Iг** получен из оксима бензосуберона перегруппировкой Бекмана в присутствии бензолсульфохлорида (VI), выход 92%, т. пл. 154—155° (из разб. сп.), или р-цией Шмидта. **Iд** получен также перегруппировкой Бекмана из оксима бензоциклооктенона, причем α-оксим дает с VI без нагревания лишь 30—40% **Iд** и 40—50% оксимсульфоната, а β-оксим дает 95% **Iд**, т. пл. 142—143° (из бзл.-циклогексана). Строение **Iд** доказано раскрытием лактамного цикла при 2-часовом кипячении с 2 н. HCl с образованием 6-(*о*-аминофенил)-капроновой к-ты, которая после диазотирования и сочетания с β-нафтолом дает кристаллич. азокраситель, т. пл. 144,5—145° (из сп.). Строение продуктов бромирования **Iг** и **Iд** доказано получением *м*-бромбензойной к-ты после раскрытия цикла кипячением с 20%-ной HCl, удаления группы NH_2 (диазотирование, действие H_3PO_2) и окисления щел. перманганатом. Нитрозирование **Iд** осуществлялось пропусканием нитрозных газов (5 мин.) через р-р **Iд** в лед. CH_3COOH. В. Потапов

22776. Влияние пространственных факторов при алкилировании кетонов. Конья (L'effet stérique dans l'alcoylation des cétones. Conia Jean-Marie), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 7, 1040—1049 (франц.)

Обзор работ автора и литературных данных по влиянию пространственных факторов на течение р-ции алкилирования насыщ. и непредельных кетонов. Рассмотрен механизм алкилирования кетонов, влияние строения алкилирующего агента и влияние заместителей, связь конформации циклич. кетонов с направлением р-ции алкилирования. В. Райгородская

22777. Пространственное строение и реакционная способность. II. Заторможенное внутреннее вращение и кинетика ацилирования некоторых аминопроизводных бифенила. Литвиненко Л. М., Греков А. П., Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1956, **71**, 165—175

Более полное изложение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1956, 689). Описаны улучшенные методики синтеза 4-нитробифенила (I) (нитрованием бифенила), 4-аминобифенила восстановлением I и 4-амино-4′-нитробифенила (из 4,4′-динитробифенила). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 51791.

Л. Литвиненко

22778. Относительные реакционные способности органических галоидопроизводных в реакциях замещения. III. Реакции азотнокислой ртути с некоторыми бромированными кетонами, сложными и простыми эфирами. Оаэ (Relative reactivities of organic halides in displacement reactions. III. Reactions of mercuric nitrate with some bromoketones, bromoesters and bromoethers. Oae Shigeru), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4030—4032 (англ.)

Определены относительные реакционные способности (РС) следующих бромпроизводных в р-ции с $Hg(NO_3)_2$ при 40,05° в водн. диоксане (РС *н*-C_4H_9Br принята за 1): ω-бромацетофенона (I) 0,055, β-бромпропиофенона (II) 0,31, γ-бромбутирофенона (III) 71,1, этиловых эфиров бромуксусной (IV) 0,031, β-бромпропионовой (V) 0,10 и γ-броммасляной к-т (VI) 1,24, β-бромэтилового (VII) 0,48, γ-бромпропилового (VIII) 0,48, δ-бромбутилового (IX) 0,52 и ε-бромамилового эфиров уксусной к-ты (X) 0,48, этил-β-бромэтилового (XI) 0,10, -γ-бромпропилового (XII) 0,33, -δ бромбутилового (XIII) 8,0 и -ε-бромамилового эфиров (XIV) 1,2. Малая РС I и IV объясняется пониженной электронной плотностью у α-углеродного атома за счет сильного —J-эффекта карбонильной группы, препятствующего отделению галоида в виде аниона. Пониженные РС II и V указывают на то, что влияние —J-эффекта на ионизацию брома в β-положении еще достаточно велико. Предполагается, что исключительно большая РС III и максим. значение ее у XIII в ряду простых бромэфиров обусловлены образованием карбониевых ионов, переходящих в стабилизованные пятичленные циклич. формы. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 46252. Ю. Сорокин

22779. Сравнение относительной подвижности атома галоида, связанного с ароматическим кольцом. Плажек, Кучинский (Doświadczenia porównawcze nad względna ruchliwością atomu chlorowca związanego aromatycznie. Plażek Edwin, Kuczyński Leonard), Zesz. nauk. Politechn. wrocl., 1954, № 4, 17—20 (польск.; рез. русс., англ.)

Изучено замещение Br на аминогруппу в ароматич. соединениях и производных пиридина и влияние на эту р-цию катализатора $CuSO_4 \cdot Cu^{2+}$ слабо влияет на полноту отщепления Br от *о*- и *п*-нитробромбензола и 2,4-динитробромбензола, но сильно увеличивает подвижность Br в *м*-нитробромбензоле, 3,5-динитробромбензоле и, особенно, в производных пиридина. Получен следующий % замещения Br (за 5 час. в автоклаве): C_6H_5Br, 150° 0,05, 200° 3,7; C_6H_5Br (0,005 моля) + $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0,1 *г*), 150° 2,3, 200° 98,1; *о*-нитробромбензол, 150° 29,1, 175° 73,9; с $CuSO_4$, 150° 29,0, 175° 81,5; *п*-нитробромбензол (I), 150° 6,3, 200° 99,0; с $CuSO_4$, 150° 7,2, 200° 97,9; *м*-нитробромбензол, 150° 0,5, 200° 16,1; с $CuSO_4$, 150° 25,7, 200° 99,0; 2,4-динитробромбензол, 150° 98,11, с $CuSO_4$, 150° 98,8; 3,5-динитробромбензол (II), 150° 21,3, 175° 56,7; с $CuSO_4$, 150° 40,1, 175° 92,9; 3-бромпиридин, 150° 3,1, 200° 8,5; с $CuSO_4$, 150° 96,1; 3-бром-5-нитропиридин (III), 150° 22, 6, 175° 65,7; с $CuSO_4$, 150° 97,7. Авторы особо отмечают большую подвижность Br в II по сравнению с I. При проведении р-ции с III выделен 3-нитро-5-аминопиридин с т. пл. 141°. С. Войткевич

22780. О влиянии заместителей. III. Ряд реакционной способности соединений с активной метиленовой группой при действии радикалов. Хюниг, Пейльштёккер (Beiträge zur Substituentenwirkung. III. Eine Reaktivitätsreihe aktiver Methylenverbindungen bei radikalischem Angriff. Hünig Siegfried, Peilstöcker Günter), Liebigs Ann. Chem., 1956, **598**, № 2, 105—122 (нем.)

Исследована реакционная способность соединений с активной метиленовой группой типа XCH_2Y по отношению к радикал-иону «красного Вурстера» $(CH_3)_2NC_6H_4N \cdot H_2)$ (I). Показана аддитивность влияния X и Y на активность CH_2-группы и отсутствие взаимного влияния заместителей. По степени воздействия X или Y, на скорость р-ции с I заместители образуют ряд: $NO_2 > CN > COCH_3 > C_6H_5 > COOH > COOR > CONH_2 \gg SO_2CH_3$ $(SOCH_3)$. По кол-ву непрореагировавшего I колориметрич. методом (цветная р-ция с тетраметил-*п*-фенилендиамином) найдены константы скорости (*k*) р-ции XCH_2Y с I. Установлено, что при конц-иях XCH_2Y 0,1 *моля/л* и I 0,0001 *моля/л* (в 80%-ном

CH_3OH) в присутствии CH_3COOH (pH 3,3) при 40° р-ция проходит по псевдомономолекулярному механизму. Найденные в этих условиях для XCH_2Y величины k (мин.$^{-1}$) составляют (приведены X, Y, $k \cdot 10^3$): CN, CN (**II**), 10; C_6H_5, NO_2 (**III**), 5,0; CH_3CO, CN, 4,8; $COCH_3$, $COCH_3$, 3,7; C_6H_5, CN (**IV**), 3,3; C_6H_5, $COCH_3$, 3,1; C_6H_5, C_6H_5 (**V**), 2,5; NC, COOH, 2,0; C_6H_5, COOH (**VI**), 1,9; O_2N, COOR (**VII**) 1,8; NC, COOR, 1,7; CH_3CO, COOR, 1,4; C_6H_5, COOR, 1,2; NC, $CONH_2$ (**VIII**), 1,1; CH_3CO, $CONH_2$, 1,0; C_6H_5, $CONH_2$, 0,9; HOOC, COOH (**IX**), 0,89; HOOC, COOR (**X**), 0,89; HOOC, $CONH_2$, 0,87; ROOC, COOR, 0,86; ROOC, $CONH_2$, 0,77; NH_2CO, $CONH_2$, 0,60. При действии 0,02 моля XCH_2Y на р-р 0,08 моля перхлората **I** в 200 *мл* CH_3OH, 40 *мл* воды и 10 *мл* CH_3COOH с добавкой 25 *мг* $[-CH_2N(CH_2COOH)(CH_2COONa)]_2$ при 40° за 24—28 час. получены: 1) из **II** — n-$(CH_3)_2NC_6H_4N=C(CN)_2$, выход 8,1%; 2) из **III** — бензойная к-та, выход 11%; 3) из $C_6H_5COCH_2NO_2$ — фенилглиоксиловая к-та (**XI**) в виде фенилгидразона (Ф) с выходом 6%; 4) из **IV** — нитрил **XI**, выход Ф 5,8%; 5) из **V** — бензофенон, выход Ф 5,5%; 6) из нитроуксусной к-ты — $(COOH)_2$, выход Са-соли 4,8%; 7) из **VII** ($R=C_2H_5$) — $(COOH)_2$, выход Са-соли 4,5%; 8) из **VI** — **XI**, выход Ф 4,5%; 9) из **XIII** — нитриламид мезоксалевой к-ты (**XII** — к-та), выход Ф 1,1%; 10) из **IX** — **XII**, выход Ф 1,1%; 11) из **X** ($R=C_2H_5$) — моноэтиловый эфир **XII**, выход Ф 1,1%. При медленном введении 0,12 моля $AgNO_3$ в 100 *мл* воды в смесь 0,03 моля n-$(CH_3)_2NC_6H_4NH_2 \cdot 2HCl$ в 150 *мл* воды (нейтрализованного $NaHCO_3$ до pH 8,4) и 0,03 моля XCH_2Y в 150 *мл* $CHCl_3$ выход (в %) продуктов 1—10 возрастает до: 1) 21; 2) 27,1; 3) 19,2; 4) 15; 5) 14,8; 6) 14,5; 7) 13,9; 8) 14,3; 9) 3,6; 10) 3,5; 11) 3,5. Обсуждается механизм образования основных и побочных продуктов р-ции. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 45779.

С. Войткевич

22781. Пиролиз сложных эфиров. VII. Влияние кислотной части эфира. Бейли, Хьюитт (Pyrolysis of esters. VII. Influence of acid portion. Bailey William J., Hewitt John J.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 5, 543—546 (англ.)

С целью определения влияния изменения кислотной части эфира на глубину его превращения синтезированы 12 эфиров метилизобутилкарбинола (**I**) и подвергнуты пиролизу в одинаковых условиях (перечисляются эфир, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d_{25}^{25}, степень пиролиза при 450° в %): ацетат (**II**) 97, 145,5—146,5/735, 1,3988, 0,8548, 68; пропионат (**III**), 90, 163,5—163,6/742, 1,4051, 0,8542, 68; бутират, 90, 83,4—83,5/23, 1,4097, 0,8504, 69; изовалериановый, 90, 84/16, 1,4102, 0,8441, 67; триметилацетат (**IV**), 73, 100/60, 1,4045, 0,8336, 67; гептаноат, 80, 83/2, 1,4234, 0,8482, 67; хлорацетат, 89, 132,5—133,0/102, 1,4287, 1,0125, 87; бензоат, 80, 98/2,2, 1,4863, 0,9662, 73; n-хлорбензоат, 70, 104,5/0,7, 1,5025, 1,0645, 77; n-метоксибензоат (**V**), 85, 131/1,5, 1,5036, 1,0140, 71; n-нитробензоат, 72, 146/1,6, 1,5094, 1,1104, 93; метилугольный, 89, 109,5—110,0/19, 1,4019,—, 92. Степень пиролиза, определяемая по кол-ву образующейся к-ты, прямо пропорциональна pK_a соответствующей к-ты. **II** был получен из **I** и уксусного альдегида, **IV** и **V** из **I** и соответствующих к-т в бензольном р-ре в присутствии n-толуолсульфокислоты как катализатора. Для синтеза **III** смесь 1 моля **I** и 1,10 моля пиридина медленно прибавляют к 1,08 моля пропионилхлорида при т-ре не выше 60°. Аналогично, из **I** и соответствующего хлорида синтезированы остальные эфиры. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 11637, 15215.

Г. Балуева

22782. Пиролиз сложных эфиров. VIII. Влияние метоксильной и диметиламиногруппы на направление отщепления. Бейли, Николас (Pyrolysis of esters. VIII. Effect of methoxy and dimethylamino groups on the direction of elimination. Bailey William J., Nicholas Louis) J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 648—650 (англ.)

Введение β-метоксильной и β-диметиламинной группы в алкильную часть молекулы сложного эфира не изменяет направление отщепления при пиролизе. Так при пиролизе β-метоксиизопропилацетата получается аллилметиловый эфир (**I**), строение которого доказано встречным синтезом из CH_3ONa и $CH_2=CH-CH_2Br$. При пиролизе β-диметиламиноизопропилбензоата получается аллилдиметиламин (**II**), строение которого доказано встречным синтезом из $CH_2=CHCH_2Br$ и $(CH_3)_2NH$. При пиролизе 2-диметиламинопропилбензоата (**III**) получается 2-диметиламино-1-пропен. Авторы считают, что пиролиз сложных эфиров может стать полезным средством определения их структуры. По мнению авторов, влияние простых полярных групп не должно приводить к изменению направления отщепления. Индуктивный эффект метоксильной группы очевидно недостаточен для придания подвижности соседнему атому водорода. Исходя из того, что CH_3O-группа не способствует нуклеофильной атаке карбонильного кислорода на β-водород, авторы предполагают, что во время р-ции имеет место промежуточное образование карбаниона. Если бы промежуточными продуктами р-ции были свободные радикалы или ионы карбония, то CH_3O-группа оказывала бы активирующее влияние. Получены ИК-спектры, **I**, **II** и **III**.

Р. Кудрявцев

22783. Влияние трифторметильной группы. IV. рK ω-трифторметиламинокислот. Вальборский, Ланг (Effects of the trifluoromethyl group. IV. The pK's of ω-trifluoromethyl amino acids. Walborsky H. M., Lang J. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4314—4316 (англ.)

Потенциометрическим методом получены следующие значения рK ряда ω-трифторметиламинокислот в воде при 25° (указаны к-та, pK_{COOH}, pK_{NH_3}): 6,6,6-трифторнорлейцин, 2,164, 9,463; 5,5,5-трифторлейцин, 2,045, 8,942; 5,5,5-трофторнорвалин, 2,042, 8,916; 4,4,4-трифторвалин, 1,537, 8,098; 2-амино-4,4,4-трифтормасляная к-та, 1,600, 8,169; 4,4,4-трифтортреонин, 1,554, 7,781; 3-амино-4,4,4-трифтормасляная к-та, 2,756, 5,822. Сопоставление полученных результатов с литературными данными по рK нефторированных аминокислот, а также трифторметильным соединениям, содержащим только одну диссоциирующую группу (к-та или амин), показывает, что CF_3-группа снижает величину рK, причем степень ее влияния одинакова как для моно-, так и для бифункциональных соединений (при одинаковом расстоянии между CF_3 и диссоциирующей группой). Понижение величины рK связано с электростатич. влиянием полярной группы на работу удаления протона от диссоциирующей группы. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 8112.

Г. Балуева

22784. Механизм реакций в боковой цепи ароматических соединений в связи с полярным эффектом заместителей. Часть XVI. Гиперконъюгация групп типа CH_2X в равновесии бензальдегид — циангидрин. Бейкер, Бриё, Сондерс (Mechanism of aromatic side-chain reactions with special reference to the polar effects of substituents. Part XVI. Hyperconjugation of groups of the type CH_2X in the benzaldehyde — cyanohydrin equilibria. Baker John W., Brieux J. A. L., Saunders D. G.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 404—414 (англ.)

Изучено равновесие в р-ции $XCH_2C_6H_4CHO + HCN \rightleftarrows XCH_2C_6H_4CH(OH)CN$ для пара-замещ. бензальдегидов, где X=H, CH_3, Cl (**I**), OH (**II**), OCH_3 (**III**), $COOC_2H_5$ (**IV**), COOH (**V**), COO−, $N(C_2H_5)_3$ (**VI**), и для мета-замещ., где X=H, Cl (**VII**), OCH_3 (**VIII**), в постоянно

кипящем спирте в присутствии $(н\text{-}C_3H_7)_3N$ как катализатора. Значения констант равновесия 10^3K (*моль/л*$^{-1}$) и $10^{-2}\,\Delta F$ ($= -RT\ln K$, *кал*) равны в пара-ряду для X = H 8,74 ± 0,08; 27,6; CO_2^- 8,96; ± 0,1; 27,4; CH_3 8,18±0,03; 28,0; OH 7,57±0,16; 28,4; OCH_3 3,81±0,07; 32,4; $CO_2C_2H_5$ 5,22±0,21; 30,6; CO_2H 6,64±0,21; 29,2; Cl 8,34 ± 0,21; 27,9; $N(C_2H_5)_3$ 12,52 ± 0,11; 25,5; в мета-ряду для X = H 5,5 ± 0,1; 30,3; OCH_3 3,7 ± 0,1; 32,6; Cl 4,9 ± 0,4; 30,9. Разница $\Delta F_H - \Delta F_{CH_2X}$, (где ΔF_H относится к случаю, когда C_6H_5CHO равна 3150 *кал* и изменяется в пределах от +110 до —600 *кал* в зависимости от природы группы CH_2X. Результаты измерений *K* могут быть объяснены, по мнению авторов, или допущением, что гиперконъюгация группы CH_2X увеличивается притяжением электронов группой X, или предположением, что главный эффект группы X связан не столько с ее силой притяжения электронов, сколько со способностью стабилизировать отрицательный заряд сверхсопряженной системы. Для синтеза **I** *п*-цианбензилхлорид обрабатывали сухим HCl в эфирном р-ре безводн. $SnCl_2$ при 0°. Через 3 дня осадок подвергался гидролизу водой при 60—70°, выход **I** 72,5%, т. пл. 73° (из петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 205° (разл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 246° (из CH_3COOH). С $(CH_3CO)_2O$ дает *п*-хлорбензилидендиацетат, т. пл. 73°. **VII** получен аналогично **I**, т. кип. 76—77°/0,3 *мм*; 64,5°/0,13 *мм*; чрезвычайно склонен к окислению; семикарбазон, т. пл. 213° (из сп.). **II** был получен гидролизом **I**, 0,005 н. $Ba(OH)_2$ в атмосфере N_2, т. пл. 47° (из петр. эф.); *цис* (?) -2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 164° (из сп.); *транс* (?) -2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 232°. **III** получали из **I** и CH_3ONa в CH_3OH; выделен в виде семикарбазона, т. пл. 184° (из сп.). После разложения семикарбазона получен **III**, выход 52%, т. кип. 129°/18 *мм*. Для синтеза **VIII** *м*-хлорметилбензонитрил нагревался с CH_3ONa. Образовавшийся *м*-хлорметилбензонитрил методом Стефена (J. Chem. Soc., 1925, **127**, 1874) превращался в **VIII**; регенерированный из бисульфитного соединения **VIII** имел т. кип. 76,5°/0,35 *мм*; семикарбазон, т. пл. 184° (из CH_3OH). **IV** получен из этилового эфира фенилуксусной к-ты и смеси хлорметилметилового эфира с $SnCl_2$ при 5—10°, продукт нагревали с гексамином в 50%-ной CH_3COOH и выделяли р-р в виде бисульфитного соединения, выход **IV** 12—14%, т. кип. 105°/0,05 *мм*, т. пл. 38°; семикарбазон, т. пл. 182° (из абс. сп.). 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 134—136°. **V** получали гидролизом **IV** 1%-ным р-ром $NaHCO_3$, т. пл. 131°. Для синтеза **VI** смесь эквимолекулярных кол-в **I** и триэтиламина с добавкой спирта выдерживали неделю при 60°. Метиловый эфир *м*-формилфенилуксусной к-ты был получен только в виде семикарбазона, т. пл. 195° (из CH_3OH). *п*-Бромметилбензальдегид, т. пл. 96° (из петр.-эф.) получен из **II** и PBr_3 в C_6H_6 при 45°. *п*-Йодметилбензальдегид, т. пл. 118°, получали действием KJ на **I** или PJ_3 на **II**. Часть XV см. J. Chem. Soc., 1952, 2831.

Г. Карцев

22785. Производные сульфеновых кислот. XXIII. Влияние пара-заместителей в стироле на кинетику и механизм реакции с 2,4-динитробензолсульфенилхлоридом. Орр, Хараш (Derivatives of sulfenic acids. XXIII. The effects of para-substituents in styrene on the kinetics and mechanism of the reaction with 2,4-dinitrobenzenesulfenyl chloride. Orr Wilson L., Kharasch Norman), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1201—1206 (англ.)

С целью исследования влияния пара-заместителей в стироле (**I**) на изученную ранее (см. РЖХим, 1954, 46292) р-цию **I** с 2,4-динитробензолсульфенилхлоридом (**II**) определены константы скорости (*k моль/л*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$) в сухой CH_3COOH для *п*-NO_2-, *п*-Cl-, и *п*-CH_3-**I** при 20—45° и для *п*-CH_3O-**I** при 25°. Приведены значения *k*, энергии и энтропии активации и предэкспоненциального множителя. Полученные данные хорошо удовлетворяют ур-нию Хамметта $\lg \kappa/\kappa_0 = \rho\delta$, где ρ равно — 2,202 (45°) при среднем отклонении 0,087 и коэфф. корреляции 0,997. Соответствующие значения для 35°: —2,290, 0,072 и 0,999 и для 25°: —2,414, 0,287 и 0,972. Характер влияния заместителей подтверждает ранее высказанное предположение об образовании циклич. сульфониевого иона $[RR'\overline{C CHR''S}R''']^+$ на стадии, определяющей скорость р-ции. Продукт р-ции (аддукт 1 : 1) имеет строение β-хлорсульфида *п*-$XC_6H_4CHClCH_2—SC_6H_3(NO_2)_2$ (**III**) (X = Cl, NO_2, CH_3). Р-ция *п*-CH_3O-**I** и **II** при 25° дает винилсульфид *п*-$CH_3OC_6H_4CH{=}CHSC_6H_3(NO_2)_2$ (**IV**); при 10—13° продукты р-ции содержат 80—86% **III** (X = CH_3O), немного **IV** и 3—6% β-ацетоксисульфида $C_6H_5CH(CH_3COO)$-$CH_2SC_6H_3(NO_2)_2$ (**V**). Строение **IV** подтверждено окислением в *п*-анисовую к-ту. Для выделения продуктов р-ция была проведена в сухой CH_3COOH с 0,01—0,03 моля реагентов. **II** и *п*-Cl-**I** при стоянии в течение нескольких дней при ~ 20° дают аддукт 1 : 1 с выходом 96%, т. пл. 150—151°. С *п*-NO_2-**I** (45°, 86 час.) выход аддукта 89%, т. пл. 143,6—144° (из хлф.-CCl_4). *п*-CH_3-**I** (20°, 22 часа) дает аддукт с выходом 85%; продукт разлагается при нагревании, т. пл. (~142—145,5°) зависит от скорости нагрева. Из 0,016 моля *п*-CH_3O-**I** и 0,016 моля **II** при 25° получен **IV** с выходом 90%, т. пл. 198,5—200°. При 10—13° эти реагенты дают **III** (X = OCH_3), выход (по анализу на хлф.) 86 ± 3%, и 3—6% **V**. При хроматографич. выделении **V** аддукт 1 : 1 частично разлагается и дает некоторое кол-во **III** (X = CH_3COO), который плавится при 117,5—119° (из бзл.-лигр.). Сообщение XXII см. РЖХим, 1957, 22966.

Г. Балуева

22786. Производные сульфеновых кислот. XXIV. Стереохимическое исследование некоторых β-хлоралкиларилсульфидов. Гавлик, Хараш (Derivatives of sulfenic acids. XXIV. Stereochemical studies of certain β-chloroalkyl aryl sulfides. Havlik Anton J., Kharasch Norman), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1207—1210 (англ.)

Исследован ацетолиз *эритро*-и *трео*-1-метил-2-хлорпропил-2′,4′-динитрофенилсульфидов (*эритро*-**I**, *трео*-**I**), *эритро*- и *трео*-1-метил-2-хлорпропил-2′-нитро-4′-карбоксифенилсульфидов (*эритро*-**II**, *трео*-**II**), *транс*-2-хлорциклогексил-2′,4′-динитрофенилсульфида (**III**), 2-хлорпропил-2′,4′-динитрофенилсульфида (**IV**) и 1-метил-2-хлорэтил-2′,4′-динитрофенилсульфида (**V**) — в-в, полученных ранее (Kharasch N. и сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2724; РЖХим, 1954, 25229; 1956, 3843) присоединением 2,4-динитрофенилсульфенилхлорида (**VI**) или 2-нитро-4-карбоксифенилсульфенилхлорида (**VII**) к *цис*- и *транс*-бутену-2, пропилену и циклогексену (**VIII**). Показано, что ацетолиз стереоизомерных *трео*-**I** и *эритро*-**I**, *трео*-**II** и *эритро*-**II** и **III** с помощью CH_3COOH/CH_3COONa или CH_3COOH протекает строго стереоспецифично и приводит соответственно к *трео*-1-метил-2-ацетоксипропил-2′, 4′-динитрофенилсульфиду (*трео*-**IX**), выход 90% и 95%, т. пл. 121,5—122,5°; *эритро*-**IX**, 98 и 97%, 98—99°; *трео*-1-метил-2-ацетоксипропил-4′-карбокси-2′-нитрофенилсульфиду (*трео*-X), 90 и 90%, 143,5—

144,5°; *эритро*-X, 96 и 99%, 127—128°; 2-ацетоксициклогексил-2′,4′-динитрофенилсульфиду (XI) (ацетолиз только в CH_3COOH/CH_3COONa) 92%, 81,5—82,5°. Авторы объясняют стереоспецифичность исследованных р-ций тем, что S-атом, соседний с Cl-атомом, участвует, в ацетолизе, образуя циклич. сульфониевый ион (*A*), сохраняющий конфигурацию. Очевидно, сильно электроотрицательные заместители в фенильном ядре не препятствует S-атому образовывать ион *A*. Образование *A* подтверждено тем, что ацетолиз CH_3COOH/CH_3COONa изомерных IV и V приводит к одинаковой смеси ацетатов: из IV (т. пл. 74—76°) — выход 81%, т. пл. 50—52°, из V (т. пл. 106,5—108°) — выход 74%, т. пл. 50—53° ИК-спектры обеих смесей одинаковы, а ИК-спектры IV и V различны. Предположение об участии S-атома в ацетолизе подтверждено обсуждением литературного материала (Baddeley G., Benett G. M., J. Chem. Soc. 1933, 261). Указано, что полностью не исключена возможность участия в ацетолизе О-атомов *о*-нитрогруппы. Приведены следующие соображения в пользу *транс*-присоединения VI и VII к олефинам: а) ацетолиз III приводит к XI; б) XI может быть также получен присоединением 2,4-динитрофенилсульфенилацетата (XII) к VIII; в) эти результаты можно объяснить только предположением, что VI и XII присоединяются в *транс*-положение и ацетолиз III идет с сохранением конфигурации через *A*; г) *цис*-присоединение VI требует *транс*-присоединения XII и ацетолиза III по S_N2 механизму без участия S-атома, что мало вероятно; д) при этом ацетолиз продукта *цис*-присоединения VI должен в значительной мере сопровождаться инверсией и продукт, следовательно, должен быть отличен от продукта *цис*-присоединения XII. Впервые подробно описан XII — первый представитель арилсульфенилацетатов. 0,0196 моля *трео*-I кипятят 42 часа с 170 *мл* лед. CH_3COOH, выливают смесь на лед и после перекристаллизации из CCl_4 получают *трео*-IX. Кипячением 0,0103 моля *трео*-I с 200 *мл* лед. CH_3COOH и 0,0365 моля CH_3COONa тоже получают *трео*-IX. Методики применимы для *эритро*-IX. 0,0128 моля *эритро*-II кипятят 12 час. с 60 *мл* лед. CH_3COOH, затем удаляют CH_3COOH и полученный *эритро*-X переосаждают из CH_3OH добавлением воды. При кипячении 0,0173 моля *эритро*-II с 0,0345 моля CH_3COONa в 200 *мл* лед. CH_3COOH (3,33 часа) получают после фильтрования и удаления CH_3COOH *эритро*-X в виде Na-соли, т. пл. 190—200°, которую гидролизуют избытком горячей воды. Методики применимы к *трео*-X. Из 2,8 *г* IV, 3 *г* CH_3COONa и 130 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение 90 час.) получают смесь ацетатов с т. пл. 50—53°. Максим. выход получается при 120-часовом кипячении, за 17,5 часа ацетолиз практически не идет. Та же методика применима к V. 0,43 моля CH_3COONa и 0,043 моля VI встряхивают 22 часа в 300 *мл* бензола и получают после удаления осадка (промыт 500 *мл* этиленхлорида) и р-рителя XII, выход 60%, не плавится, но темнеет с 93—105°, при 250—300° возгоняются продукты разложения. Смесь 0,0155 моля XII и 10 *мл* VIII в 100 *мл* этиленхлорида выдерживают 16 дней при 50°, удаляют р-ритель, хроматографируют продукт на Al_2O_3 (вымывание C_6H_6) и получают XI, выход 66%. Н. Волькенау

22787. **Производные сульфеновых кислот. XXV. Кинетика реакции 2,4-динитробензолсульфохлорида с циклогексеном. Хогг, Хараш** (Derivatives of sulfenic acids. XXV. The kinetics of the reaction of 2,4-dinitrobenzenesulfenyl chloride with cyclohexene. Hogg Donald R., Kharasch Norman), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2728—2731 (англ.)

В продолжение исследований авторов по кинетике и механизму р-ций олефинов с бензолсульфогалоидными производными изучена кинетика присоединения 2,4-динитробензольсульфохлорида (I) к циклогексену в различных р-рителях. Получены следующие значения константы скорости *k* (*моль/л*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ в сухой CH_3COOH: 15,3°, $4,17 \cdot 10^{-3}$; 17,6°, $4,89 \cdot 10^{-3}$; 25°, $7,84 \cdot 10^{-3}$; 35,2°, $14,75 \cdot 10^{-3}$. Энергия активации равна 11,1 ± 0,5 *ккал/моль*, энтропия активации — 33 *кал/градус* и lg A = 6,06. Значение *k* при 35,2° в других р-рителях равно: $C_6H_5NO_2$ $30,2 \cdot 10^{-3}$; CH_2ClCH_2Cl $14,6 \cdot 10^{-3}$; $CHCl_3$ $6,5 \cdot 10^{-3}$; CCl_4 $1,08 \cdot 10^{-5}$. Во всех р-рителях с колич. выходом образуется аддукт (1 : 1), транс-1-хлор-2-(2′4′-динитрофенилтио)-циклогексан. В сухой CH_3COOH при 25° I реагирует с циклогексеном в 10 раз быстрее, чем со стиролом и в 3 раза быстрее, чем с метилстиролом, что объясняется меньшей энергией активации в случае р-ции с циклогексеном. Ускорение р-ции по мере повышения полярности р-рителя подтверждает предложенный ранее механизм присоединения I к олефинам с образованием промежуточного циклич. сульфониевого иона на стадии, определяющей скорость. Г. Балуева

22788. **Соединения с малыми циклами. XIII. Механизм рацемизации оптически активного 2,4-дихлор-3-фенилциклобутенона. Дженни, Робертс** (Small-ring compounds. XIII. The mechanism of racemization of optically active 2,4-dichloro-phenylcyclobutenone. Jenny Erwin F., Roberts John D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 2005—2009 (англ.)

Из 1,1-дифтор-2,2-дихлор-3-фенилциклобутена (I) действием бруцина (II) получен оптически активный 1,1-дифтор-2,4-дихлор-3-фенилциклобутен (OA-III), вероятно, обратимой, стереоспецифичной р-цией Меншуткина. Взаимодействие I с $(C_2H_5)_3N$ приводит к *рац*-III. OA-III не рацемизуется при 100° за 4,5 часа. Показано, что гидролиз OA-III с помощью H_2SO_4 приводит к *рац*-2,4-дихлор-3-фенилциклобутенону (*рац*-IV). Не установлено, происходит ли рацемизация в процессе гидролиза или рацемизуется OA-IV. *рац*-IV частично разделен на оптич. антиподы действием II (преимущественное разрушение одного энантиомера). Показано, что OA-IV рацемизуется (р-ция первого порядка, приведены кривые) при 100° в $CHCl_3$, H_2SO_4 и CH_3COOH. Показано, что рацемизация IV не может итти через промежуточно образующийся енол (2,4-дихлор-3-фенилциклобутадиенол), так как рацемизация IV в D_2SO_4 или CH_3COOD (95°, 5,5 часа) приводит к *рац*-IV, не содержащему дейтерия. Отсутствие разрыва C—H-связи в процессе рацемизации ясно доказано тем, что рацемизация оптически активного 2,4-дихлор-3-фенил-2-дейтерийциклобутенона (OA-V) идет всего на 10% медленнее, чем рацемизация OA-IV. V получен конденсацией дейтерированного фенилацетилена (VI) с 1,1-дифтор-2,2-дихлорэтиленом (VII) и далее так же, как IV. Положение D-атома подтверждено анализом ИК-спектра (поглощение при 3,365 μ (алифатич. C—H-связь) слабее, чем для IV; приведены кривые), который показывает также, что исследуемый образец V содержит 20—30% IV. Показано, что рацемизация IV не может также итти через равновесную изомеризацию: IV ⇄ 2,2-дихлор-3-фенилциклобутенон (VIII), так как VIII не превращается в IV в CH_3COOH или $CHCl_3$ при 100°. В присутствии $(C_2H_5)_3N$ при 100° VIII полностью превращается в IV за 5 мин. Отброшены также предположения: а) что рацемизация IV происходит в результате S_N2-обмена α-Cl-атома на посторонний Cl-ион (присутствие Cl-ионов не ускоряет рацемизацию); б) рацемизация происходит за счет взаимодействия с H-ионом и перемещения двойной связи (H-ионы не влияют на скорость р-ции; в CH_3COOD или D_2SO_4 не происходит дейтерирования). Показано, что рацемизация IV идет через промежуточное обратимое образование (1-фенил-2-хлор-

этенил)-хлоркетена (**IX**). Это подтверждается тем, что скорость падения оптич. активности OA-**IV** в абс. C_2H_5OH при 100° равна скорости размыкания цикла с образованием этилового эфира 2,4-дихлор-3-фенилбутен-3-овой к-ты (**X**). Найдено, что на скорость обоих процессов не влияет добавление 0,005 моля $CH_3C_6H_4SO_3H$ или 0,25 моля LiCl, а введение D-атома в 2-положение замедляет оба процесса на 10%. Авторы предполагают, что общей промежуточной стадией обоих процессов является **IX**. Со спиртом **IX** быстро реагирует с образованием **X**. В $CHCl_3$ и CH_3COOH, очевидно, размыкание цикла в **IV** обратимо: OA-**IV** → **IX** → *рац*-**IV**. В CH_3COOH обратное замыкание цикла должно итти быстрее, чем взаимодействие **IX** с CH_3COOH, ведущее к смешанному ангидриду 2,4-дихлор-3-фенилбутен-3-овой к-ты (**XI**) с CH_3COOH (**XII**): OA-**IV** $\xrightarrow{\text{медленно}}$ **IX** $\xrightarrow[\text{медленно}]{CH_3COOH}$ **XII**; **IX** $\xrightarrow{\text{быстро}}$ *рац*-**IV**. Спектроскопически (измерение оптич. плотности при 298 *мμ*) подтверждено, что размыкание цикла идет много медленнее, чем рацемизация. CH_3COONa сильно ускоряет размыкание цикла и очень мало — рацемизацию, так как быстро превращает **IX** в **XII**. Добавлением CH_3COONa можно весь **IV** превратить в **XII**. Обратимость размыкания цикла подтверждена следующим образом: а) в CH_3COOH за 50 час. при 100° цикл **IV** разомкнулся на 90% (измерение оптич. плотности); б) после испарения CH_3COOH при 25° в вакууме в токе N_2 выделена смесь (1 : 1) **IV** и **XI** (**XI**, т. пл. 108—110°); в) очевидно, при 25° шло замыкание цикла и отщепление CH_3COOH от **XII**. Показано, что в результате нагревания (140°, 10 мин.) **XI** в $(CH_3CO)_2O$ и испарения р-рителя при 25° образуется **IV**. Из 53 *г* **I** и 10 *г* **II** в 50 *мл* $CHCl_3$ (испарение $CHCl_3$; ~ 100°, 4 часа) получают **III**, выход 90%, т. кип. 70—71,5°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5499, $\alpha^{25}D$ 1,25 ± 0,02°, ИК-спектр, 3,365 μ (алифатич. С—Н-связь; приведена кривая). D_2SO_4 приготовляют из 15 *мл* D_2O (99,9%-ной) и 31,5 *мл* стабилизированного жидкого SO_3 (Sulfan B) в охладительной смеси CO_2-ацетон. К 75 *г* 100%-ной D_2SO_4 (~100°) прибавляют 12,5 *г* OA-**III**, через 25 мин. разлагают смесь льдом и получают *рац*-**IV**, выход 100%, т. пл. 75—76° (из водн. сп.-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ 0,00 ± 0,01° (*с* 0,3; $CHCl_3$), ИК-спектр 3,365 μ (алифатич. С — Н-связь; приведена кривая). 0,55 *г* OA-**IV** $[\alpha]^{25}D$ 5,23°; *с* 0,3; $CHCl_3$) нагревают (10 мин., ~ 100°) с 2 *мл* конц. H_2SO_4 и получают **IV**, т. пл. 74—76° (из водн. сп.), $[\alpha]^{25}D$ 2° (*с* 0,3; $CHCl_3$). 5 *г* *рац*-**IV** и 5 *г* **II** нагревают (100°, 2 часа) в 30 *мл* $CHCl_3$, выход OA-**IV**, 52%, т. пл. 77—78° (из водн. сп.), $[\alpha]^{25}D$ 5,2° (*с* 0,3; $CHCl_3$), ИК-спектр идентичен со спектром *рац*-**IV**. 102 *г* $C_6H_5C \equiv CH$ прибавляют к CH_3MgJ (из 170 *г* CH_3J и 30,5 *г* Mg в 750 *мл* эфира, кипячение 22 часа) и разлагают смесь 70 *мл* CH_3COOD в 150 *мл* эфира, причем образуется смесь (1 : 3,5) $C_6H_5C \equiv CH$ и **IV**, т. кип. 122—138°. 60 *г* этой смеси нагревают (130°, 2,5 часа) с 78 *г* **VII** (тремя порциями) и получают 1,1-дифтор-2,2-дихлор-3-фенил-4-дейтерийциклобутен (**XIII**), выход 62 *г*, т. кип. 132—134°/18 *мм*, ИК-спектр (приведена кривая). Гидролизом **XIII** (H_2SO_4) получают 2,2-дихлор-3-фенил-4-дейтерийциклобутенон, т. пл. 76—77°, приведен ИК-спектр. 1,1-дифтор-2,4-дихлор-3-фенил-2-дейтерийциклобутен (**XIV**) получают, нагревая **XIII** с $(C_2H_5)_3N$ при 145°, т. кип. 93—95°/0,5 *мм*, приведен ИК-спектр. **XIV** гидролизуют (H_2SO_4) до **V**, т. пл. 75—77° (из гексана). **V** частично разделяют на оптич. антиподы, нагревая с **II**: OA-**V**, $[\alpha]^{25}D$ 2,35° (*с* 0,3; $CHCl_3$). Нагревают (100°, 22 часа) 2,45 *г* **IV** и 15 *мл* абс. C_2H_5OH и получают **X**, т. пл. 59—60° (из 95%-ного сп.), УФ- и ИК-спектры показывают отсутствие двойной связи, сопряженной с С = О. Сообщение XII см. РЖХим, 1957, 19082. Н. Волькенау

22789. Соединения с малыми циклами. XIV. Радиоактивный циклобутанон из кетена и диазометана-C^{14}. Семенова, Кокс, Робертс (Small-ring compounds. XIV. Radioactive cyclobutanone from ketene and diazomethane-^{14}C. Semenow Dorothy A., Cox Eugene F., Roberts John D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 3221—3223 (англ.)

Показано, что при синтезе циклобутанона (**I**) из кетена (**II**) и диазометана-C^{14} (**III**) имеет место промежуточное образование циклопропанона (**IV**) и дальнейшее расширение цикла **IV** при действии **III**. Это следует из того, что образующийся **I** содержит C^{14} в положениях 2, 3 и 4 соответственно 37,1; 25,8 и 37,5; 25 и 37,5%. Хорошее совпадение данных расчета по предложенной схеме **I** должен был по расчету содержать C^{14} в положениях 2, 3 и 4 соответственно 37,5, 25 и 37,5%. Хорошее совпадение данных расчета и опыта подтверждает предложенную схему р-ции и отвергает возможность протекания р-ции **II** с **III** через симметричное промежуточное тетраэдрич. соединение (ср. Roberts J. D., Mazur R. H., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 3542), ибо в этом случае C^{14} в **I** распределился бы поровну в положениях 2, 3 и 4 (по 33,3%). Определение распределения C^{14} в молекуле **I** проводилось при последовательной ступенчатой деградации **I**. При этом получены О-1-метилциклобутил-C^{14})-S-метилксантат, метиленциклобутан-C^{14}, 1—метилциклобутен-C^{14}, изопрен-C^{14}, 3-метил-2,5-дигидротиофен-1,1-диокиси-C^{14}, 1,4-дибром-2-метил-2-бутен-C^{14}, 2-метил-2-бутен-C^{14}. Р. Кудрявцев

22790. Механизм замещения при насыщенном атоме углерода. Часть L. Влияние фенильных и галоидных заместителей в галодиных алкилах на кинетику их реакции с ионом галоида в ацетоне. Мар, Хьюз (Mechanism of substitution at a saturated carbon atom. Part L. Kinetic effects of phenyl and halogen substituents in alkyl halides on their reactions with halide ions in acetone. Mare P. B. D. de la, Hughes E. D.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 845—849 (англ.)

Путем измерения скорости бимолекулярной р-ции обмена галоида между галоидными алкилами и ионами галоида изучено влияние введения заместителей (C_6H_5 и Br) в алкильную группу. Р-ция проведена в ацетоне при 0 и 25° с использованием радиоактивных изотопов Cl или Br (в виде LiCl и LiBr). При конц-ии соли 0,024—0,028 моля получены следующие значения констант скорости, предэкспонента и энергии активации (приведены в-во, $10^5 k$ при 0 и 25° в *сек*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$ *л*, lg *B* *сек*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$ *л*, *E* в *ккал · моль*$^{-1}$): CH_3Cl (**I**), 0,16, 3,9, 10,4, 20,2; $C_6H_5CH_2Cl$ (**II**), 0,16, 2,8, 8,9, 18,3; CH_3Br (**III**), 1120, 13000, 10,7, 15,8; $C_6H_5CH_2Br$ (**IV**), 1120, —, —, —; $(C_6H_5)_2CHBr$ (**V**), 3,3, 45, 9,2, 17,2. Аналогичные данные при конц-ии соли 0,06 *M* для **III**: 860, 10 000, 10,6, 15,8 и для CH_2Br_2 (**VI**): 0,18, 2, 2,9, 10,7, 20,9. Скорости р-ции $(C_6H_5)_3CHBr$ и CBr_4 не могли быть измерены вследствие чрезвычайной быстроты р-ции в первом случае и крайней медленности во втором. Из равенства скоростей р-ции **I** и **II** (также **III** и **IV**) при меньшем значении *E* для **II**, а также из факта уменьшения *k* и повышения *E* при переходе к **V**, авторы делают вывод, что при наличии одной фенильной группы полярные и пространственные факторы, влияющие на скорость р-ции, уравновешивают друг друга; введение второй C_6H_5-группы приводит к преобладанию пространственных факторов. Меньшая скорость обмена галоида у **VI** сравнительно с **I** обусловлена полярным эффектом введения галоида, вызывающим повышение энергии активации. Часть XLIX см. РЖХим, 1957, 11575. Г. Балуева

22791. Механизм замещения при насыщенном атоме углерода. Часть LI. Орто-эффект в реакциях соль-

волиза галоидных арилалкилов как показатель пространственных препятствий при мономолекулярном замещении. Часть LII. Полярный и пространственный орто-эффект в реакции бимолекулярного замещения Финкельштейна для галоидных арилалкилов. Чарлтон, Хьюз (Mechanism of substitution at a saturated carbon atom. Part LI. Ortho-effects in solvolysis of arylalkyl halides, illustrating steric retardation in a unimolecular substitution. Part LII. Polar and steric ortho-effects in bimolecular Finkelstein substitutions of arylalkyl halides. Charlton J. C., Hughes E. D.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 850—854, 855—858 (англ.)

LI. Определена скорость мономолекулярного сольволиза бензил-(I) и 1-фенилэтилхлорида (II) и следующих их метильных производных: 2-CH_3 (**а**), 2,6-$(CH_3)_2$ (**б**), 4-CH_3 (**в**), 2,4-$(CH_3)_2$ (**г**), 2,4,6-$(CH_3)_3$ (**д**). Относительные скорости р-ции в 50% водн. спирте при 35° равны: **I**, 1; **Ia**, 5, 2; **Iб**, 29; **Iв**, 9,6; **Iг**, 85; **Iд**, 1300. Скорость р-ции **II** и его производных измерена в спирте при нескольких т-рах; получены следующие данные (указаны в-во, относительная скорость при 35°, энергия активации E в *ккал моль*$^{-1}$ и предэкспоненциальный множитель, lg B, где B в сек$^{-1}$): **II**, 1, 22,8, 10,2; **IIa**, 16, 21,5, 10,4; **IIб**, 30, 21,6, 10,8; **IIв**, 40, 22,2, 11,3; **IIг**, 560, 20,7, 11,4; **IIд**, 1440, 22,6, 11,7. Ускорение р-ции при введении в I орто- или пара-метильной группы, а также второй орто-группы, указывает на наличие только полярного эффекта. В случае II одна CH_3-группа (орто- или пара-) повышает скорость р-ции, однако вторая орто-группа оказывает очень незначительное влияние, так как возникающие в переходном состоянии ионизации пространственные затруднения вызывают повышение E на 1,0—1,5 *ккал/моль*, мешая тем самым проявлению ускоряющего действия полярного эффекта второй орто-группы. 2,6-диметилбензойная к-та, полученная из 2-магнийбром-*м*-ксилола (**III**) и CO_2, при восстановлении $LiAlH_4$ дала 2,6-диметилбензиловый спирт (выход 48%, т. пл. 83,5°, из петр. эф.), который обработкой $SOCl_2$ переведен в **Iб**, т. пл. 34°. Аналогичным путем из 2,4-диметилацетофенона (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 170°) получен **IIг**. **IIб** синтезирован действием $SOCl_2$ на соответствующий спирт (т. пл. 69°, из петр. эф.), приготовленный через магнийорганич. соединение из **III** и ацетальдегида.

LII. Приведены данные по скорости р-ции обмена хлора на йод для **I**, **Ia—д**, **II** и **IIa—д** в ацетоне. Относительные скорости обмена с KJ при 0° равны: **I**, 1; **Ia**, 11,2; **Iб**, 182; **Iв**, 1,55; **Iг**, 40,6; **Iд**, 208. Для **II** и его производных скорость обмена с NaJ была измерена при 44,5°: 11, 1; **IIa**, 32,3; **IIб**, 11,0; **IIв**, 2,44; **IIг**, 100; **IIд**, 69,5. Полученные результаты подтверждают высказанное ранее положение об отсутствии пространственных затруднений при введении CH_3-заместителей в I. В случае II *п*-CH_3-группа или одна *о*-CH_3-группа вызывает повышение скорости р-ции (полярный эффект), введение второй орто-группы замедляет р-цию вследствие появления пространственного напряжения в переходном состоянии. Г. Балуева

22792. Химия алифатических и алициклических нитросоединений. IX. Механизм реакции азотистокислого серебра с галоидными алкилами. Различное протекание реакций галоидных алкилов с солями серебра и щелочных металлов. Алкилирование анионов с двойственной реакционной способностью. Корнблум, Смайли, Блэквуд, Ифленд (The chemistry of aliphatic and alicyclic nitro compounds. IX. The mechanism of the reaction of silver nitrite with alkyl halides. The contrasting reactions of silver and alkali metal salts with alkyl halides. The alkylation of ambident anions. Kornblum Nathan, Smiley Robert A., Blackwood Robert K., Iffland Don C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6269—6280 (англ.)

Реакция $AgNO_2$ с галоидными алкилами (**I**) протекает в зависимости от структуры **I** преимущественно по типу S_N1 или S_N2. В первом случае образуются главным образом эфиры азотистой к-ты (**II**), во втором — нитропарафины (**III**). Выход **III** падает, а выход **II** растет с переходом от первичных к вторичным и третичным **I**, так как при этом увеличивается склонность **I** к образованию ионов карбония. По той же причине скорость р-ции с $AgNO_2$ возрастает в ряду (указан полупериод в мин. при проведении р-ции в эфире при 0°): *п*-$NO_2C_6H_4CH_2Br$ (**IV**), 180; $C_6H_5CH_2Br$ (**V**), 16; *п*-$CH_3C_6H_4CH_2Br$ (**VI**), 1; *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2Br$ (**VII**) (очень мал). Соответственно склонности к образованию ионов карбония в указанном ряду падает также выход **III** и увеличивается выход **II** (приведены исходное соединение, выход **III**, определенный титрованием, и выход **II**, определенный по разности в %): **IV**, 84, 16; **V**, 70, 30; **VI**, 52, 48; **VII**, 39, 61. Значение механизма S_N2 для р-ции **I** с $AgNO_2$ видно из того факта, что гетерогенная р-ция *нео*-$C_5H_{11}J$ (**VIII**) с $AgNO_2$ в эфире при 0° проходит за 29 дней лишь на 10%, в то время как *н*-C_4H_9J (**IX**) в тех же условиях реагирует за 1,5 часа на 50%. При 27° р-ция $AgNO_2$ с **VIII** проходит на 50% за 260 час. Аналогичные соотношения получены при проведении р-ции $AgNO_2$ с **VIII** и **IX** в среде CH_3CN (гомогенная р-ция). С помощью концепции о двойственном механизме р-ции $AgNO_2$ с **I** удается удовлетворительно объяснить результаты, полученные ранее (см. РЖХим, 1956, 74768), а также факт повышения относительного выхода **II** и уменьшения выхода в зависимости от р-рителя. Так, при р-ции $AgNO_2$ с 1-йодгептаном (**X**) в эфире образуется 78% 1-нитрогептана (**XI**) и 7—12% 1-гептилнитрита (**XII**); при проведении р-ции в среде CHN_3C получают 60—64% **XI** и 23—33% **XII**. Авторы обсуждают вопрос о том, представляет ли р-ция $AgNO_2$ с **I** единый процесс, имеющий одновременно карбониевый и бимолекулярный характер, или она является результатом двух независимых процессов, протекающих по классич. механизму S_N1 и S_N2. В пользу первого предположения говорит тот факт, что $BrCH_2COOC_2H_5$ (**XIII**) реагирует с $AgNO_2$ значительно медленнее, чем **IX**, в то время как при р-ции **XIII** и **IX** с $NaNO_2$ в среде диметилформамида наблюдается обратное соотношение. Если бы имела место классич. р-ция типа S_N2, то следовало ожидать, что *н*-$C_4H_9SO_3CH_3$ (**XIV**) и *п*-$CH_3C_6H_4SO_3C_2H_5$ (**XV**) должны взаимодействовать с $AgNO_2$ так же, как и **I**, что не подтверждается экспериментом. С другой стороны исключается также и классич. механизм S_N1, так как оптически активные 2-октилйодид и 2-октилбромид реагируют с $AgNO_2$ с 100%-ным обращением конфигурации, а α-фенилэтилбромид — с 100%-ным сохранением конфигурации (предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 74769). Таким образом, р-ция **I** с $AgNO_2$ проходит через переходное состояние, имеющее одновременно карбониевый и бимолекулярный характер. Р-ции подобного типа характерны не только для NO_2^-, но и для всех анионов, обладающих двумя различными центрами, способными образовать ковалентные связи (CN^-, SCN^-, диацетат-ион, енолят-ион и анионы, образующиеся из α-оксипиридина, нитропарафинов, амидов и тиоамидов и т. д.), что подтверждается рассмотрением ряда литературных примеров. Авторы предлагают назвать подобные анионы с двойственной реакционной способностью «амбидентными» ионами. Для всех этих ионов S_N1-характер переходного состояния

преобладает в тех случаях, когда ковалентная связь возникает в первую очередь с атомом, обладающим более высокой электроотрицательностью. Если ковалентная связь образуется преимущественно с менее электроотрицательным атомом, то преобладает S_N2-характер переходного состояния. Различное течение р-ции **I** с солями щел. металлов и солями Ag объясняется тем, что образуемые последними ионы Ag^+ поляризует C—Cl связь **I** и усиливает таким образом карбониевый характер переходного состояния. Обработкой *п*-метоксибензилового спирта (**XVI**) NOCl в пиридине получают *п*-метоксибензилнитрит (**XVII**), т. кип. 71,5°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5142. В смесь 15,3 *г* *п*-$NO_2C_6H_4CH_2OH$, 6 *г* NaOH и 100 *мл* C_6H_6 пропускают 2 часа при охлаждении NOCl, выдерживают 2 часа при 20°, выход *п*-нитронитрометан, выход 61%, т. кип. 77—79°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5498, разлагается при стоянии. К смеси 1 *г* CaH_2, 100 *г* $AgNO_2$ и 250 *мл* безводн. эфира добавляют (0°, 1 час) 85,5 *г* **V**, перемешивают 25,5 часа при 0° (в темноте), фильтруют, добавляют 1 *г* CaH_2 и фракционируют на колонке. Получают бензилнитрит, выход 28%, т. кип. 56—56,5°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5006—1,5008, и фенилнитрометан, выход 61%, т. кип. 77—79°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5315. К смеси 60 *г* $AgNO_2$ и 250 *мл* эфира добавляют при охлаждении р-р 55,5 *г* **VI** в 250 *мл* эфира, перемешивают 12 час. при 20°, фильтруют и выделяют *п*-метилбензилнитрит, выход 37%, т. кип. 61°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4994, и *п*-толилнитрометан, выход 45%, т. кип. 99°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5278. В условиях р-ции $AgNO_2$ с **V** (0°, 24 часа) из 50 *г* $AgNO_2$ и 21,6 *г* **IV** синтезируют *п*-нитрофенилнитрометан, выход 75%, т. пл. 89—90,5°, и **XVIII**, выход 5%. Пропусканием HBr через р-р 138 *г* **XVI** в C_6H_6 (30 мин.) получают **VII**, выход 82%, $n^{20}D$ 1,5820. К смеси 20 *г* $AgNO_2$ и 1,5 *л* безводн. эфира добавляют при −10° эфир. р-р 42 *г* **VII**, выделяют **XVII**, выход 55%, и *п*-метоксифенилнитрометан, выход 26%, т. кип. 102—103°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5400. Описано потенциометрич. определение скорости р-ции **V**, **VIII**, **IX**, 1- и 2-йодоктана с $AgNO_2$ в эфире при 0° и р-ции $AgNO_2$ с **VIII** и **IX** в среде CH_3CN при 0° и 20°. **XIV** и **XV** не реагирует с $AgNO_2$ при перемешивании при 0° (20 час.) и при 20° (96, соответственно 72 часа). Л. Бергельсон

22793. S_N-Механизм реакций ароматических соединений. Часть XVI. Болто, Ливерис, Миллер (The S_N mechanism in aromatic compounds. Part XVI. Bolto Brian A., Liveris Mark, Miller Joseph), J. Chem. Soc., 1956, March, 750—753 (англ.)

Изучена кинетика замещения галогена на CH_3O-группу в фторбензоле (**I**), *п*-фторнитробензоле (**II**), *о*-бромнитробензоле (**III**), 4-бром-N,N,N-триметил-3-нитроанилинийхлориде (**IV**) и 1-бром-2,4-динитробензоле (**V**) в р-ре CH_3OH, а также на OH в **IV** и *п*-фторбензолдиазонийборфториде (**VI**) в воде. Имелось в виду проверить предположение о бо́льшем активирующем эффекте (АЭ) *о*- и *п*- —*J*, —*T*, чем только *J* заместителей при S_N р-ции (ср. Rev. Pure Appl. Chem. (Australia), 1951, **1**, 17). По величине АЭ триметиламмониевая (—*J*), диазониевая (—*J*, —*T*), биполярная N_2O-группы образуют ряд: $N_2^+ \gg NO_2 \gg N(HC_3)_3^+$. Второй активирующий заместитель, введенный в ту же молекулу, увеличивает АЭ гораздо меньше, чем первый $N_2^+/NO_2 = 2{,}7 \cdot 10^5$ и $NO_2/N(CH_3)_3 \approx \approx 30$ и не более 10^3 при пересчете для случая, когда в молекуле нет других активирующих компонентов. Порядок АЭ для NO_2 и $N(CH_3)_3^+$ обратен порядку в S_E р-циях в ароматич. ряду, что иллюстрирует важность электромерного компонента *T* эффекта. Для анилиниевых солей определен солевой эффект в CH_3OH и в воде. Значения параметров Аррениуса *E* (кал) и lg*B*, а также относительных скоростей заместителей при т-рах 0, 50 и 100° составляют: **I** 34900, 12, 1, 1, 1; **II** 21200, 11,7, $6{,}20 \cdot 10^{10}$, $1{,}33 \cdot 10^9$, $6{,}92 \cdot 10^7$; **IV** (в CH_3OH) 21750, 13,1, $3{,}85 \cdot 10^4$, $1{,}43 \cdot 10^4$, $6{,}97 \cdot 10^3$; (в H_2O) 23900, 11,85, —, —, —; **V** 17100, 10,8, $1{,}14 \cdot 10^6$, $1{,}01 \cdot 10^5$, $1{,}72 \cdot 10^4$; **IV** 21300, 14,3, $1{,}68 \cdot 10^{16}$, —, —. Часть XV см. РЖХим, 1956, 61389. Г. Пек

22794. S_N-механизм реакций ароматических соединений. XVII. Замещение катионных групп в ароматических S_N-реакциях. Болто, Миллер (The S_N mechanism in aromatic compounds. XVII. Cationic replaced groups in aromatic S_N reactions. Bolto B. A., Miller J.), Austral. J. Chem., 1956, **9**, № 1, 74—82 (англ.)

Определена константа скорости (*k*), энергия активации (*E*) и частотный фактор (B) для р-ции замещения X в *п*-$NO_2C_6H_4X$ на CH_3O^- в абс. CH_3OH (перечисляются X, *k* в *л моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$, при 0, 50 и 100°, *E* в *кал* и lg*B*): NO_2, $5{,}21 \cdot 10^{-6}$, $3{,}11 \cdot 10^{-3}$, $3{,}34 \cdot 10^{-1}$,

I II III

22400, 12,6, $(CH_3)_3N^+$, $3{,}08 \cdot 10^{-5}$, $7{,}23 \cdot 10^{-3}$, $3{,}93 \cdot 10^{-1}$, 20000, 11,8; $(CH_3)_2S^+$, $4{,}12 \cdot 10^{-4}$, $3{,}46 \cdot 10^{-1}$, $4{,}79 \cdot 10$, 24500, 16,8. Данные для X=Cl и F получены ранее (см. РЖХим, 1956, 32340). По степени легкости замещения группы располагаются в порядке $S(CH_3)_2^+ > N(CH_3)_3^+ > F > NO_2^- > Cl$. Авторы подробно обсуждают полученные результаты, принимая, что р-ция замещения протекает через переходное состояние (**I**), промежуточный комплекс хиноидного строения (**II**) и переходное состояние (**III**), где Y — замещающая группа. Г. Балуев

22795. S_N-механизм реакций ароматических соединений. XVIII. Эпполетт, Миллер, Вильямс (The S_N mechanism in aromatic compounds. XVIII. Heppolette Robert L., Miller Joseph, Williams Vincent A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1975—1977 (англ.)

В продолжение работ по изучению механизма р-ций замещения в ряду моно- и динитробензолов, имеющих в пара- или ортоположении группы COX или CN (см. РЖХим, 1955, 37310; 1956, 22308, 57898) изучена р-ция обмена Cl на CH_3O^- в абс. CH_3OH в 6-замещ. 1-хлор-2,4-динитробензолах (**I**) и 4-замещ. 1-хлор-2,6-динитробензолах (**II**). Для **I** и **II** получены следующие значения константы скорости (*k*) при 0°, энергии активации (*E*) и предэкспонента (*B*) (перечисляются заместитель, 10^5 *к л моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$, *E ккал*, lg*B*): **I**, 6-H, 200, 17,45, 11,25 (в CH_3OH + диоксан, 655, 17,05, 11,5); **II**, 4-H, 4,96, 17,55, 9,75; **I**, 6-COO−, 1,40, 22,00, 12,9; **II**, 4-COO−, 57,0, 15,50, 9,2; **I**, 6-$CONH_2$, 5580, 17,20, 12,5; **II**, 4-$CONH_2$, 1190, 15,30, 10,3; **I**, 6-$CON(CH_3)_2$, 123 (в CH_3OH-диоксане; 1 : 1), 20,50, 13,5; **II** 4-$CON(CH_3)_2$, 322, 15,85, 10,2; **I**, 6-$COOCH_3$, 1110, 17,30, 10,9; **II**, 4-$COOCH_3$, 3610, 16,55, 11,8; **I**, 6-COC_6H_5, 123, 17,30, 10,9; **II**, 4-COC_6H_5, 4070, 14,00, 9,7. Аналогичные величины для р-ции 2-замещ. 1-хлор-4-нитробензолов (**III**) и 4-замещ. 1-хлор-2-нитробензолов (**IV**) при 50° следующие: **III**, 2-H, 0,847, 24,05, 11,2; **IV**, 4-H, 0,252, 23,65, 10,4; **III**, 2-CHO, 241, 26,50, 15,3; **IV**, 4-CHO, 564, 25,20, 14,8; **III**, 2-CN, 4940, 17,60, 10,6; **IV**, 4-CN, 706, 25,70, 15,2; **IV**, 4-$CON(CH_3)_2$, 95,6, 16,45, 8,1. По степени активирующего влияния на р-цию замещения динитропроизводных орто-заместители располагаются в ряд $COO^- < H < COC_6H_5 < COOCH_3 < COCH_3 < CONH_2$, совпадаю-

щий, за исключением H, с рядом для мононитропроизводных. Малое значение lg*B* для *o*-$CON(CH_3)_2$ указывает на наличие в этом случае значительных пространственных препятствий. Влияние CHO- и CN-группы трактуется с точки зрения нарушения копланарности молекулы и возникающих при этом пространственных затруднений. 2- и 4-хлор-3,5-динитро-N,N-диметилбензамиды и 4-хлор-3-нитро-N,N-диметилбензамид получены из хлорангидридов соответствующих к-т действием 2 молей диметиламина в ацетоне при 0°; выходы соответственно 46, 78 и 71%; т. пл. 195, 110 и 140,5° (все из CH_3OH). Г. Балуева

22796. S_N-механизм реакций ароматических соединений. Часть XIX. Ливерис, Луц, Миллер (The S_N mechanism in aromatic compounds. Part XIX. Liveris Mark, Lutz Phyllis G., Miller Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 14, 3375—3378 (англ.)

Для колич. характеристики влияния мета-заместителей в р-циях ароматич. нуклеофильного замещения на основании эксперим. и литературных данных вычислены значения параметров ур-ния Аррениуса для р-ции обмена галоида на CH_3O^- в абс. CH_3OH (после названия класса соединения указаны R, 10^5 *k* при 50° в *л моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$, *E* в *кал* lgB): RC_6H_4F, H, 0,06216, 34900, 12,0; *м*-NO_2, 0,0156, 28650, 12,5; *п*-NO_2, 264, 21200, 11,7. 4-замещ. 1-хлор-2,6-динитробензолы: H, 739, 17550, 9,7; Cl, 5860, 17300, 10,4; SO_3^-, 2020, 16900, 9,7; CH_3, 122,5, 19400, 10,2; OCH_3, 14,8, 22100, 11,1; NH_2, 0,869, 20400, 8,7. 5-замещ. 1-хлор-2,4-динитробензолы: H, 28800, 17450, 11,2; Cl, 233000, 15400, 10,7; SO_3^-, 282, 16500, 8,6; CH_3, 7300, 18300, 11,2; OCH_3, 10950, 18300, 11,4; NH_2, 384, 20350, 11,3; $N(CH_3)_2$ 550, 17600, 9,6; O^-, 0,0901, 21600, 8,7. Значения ρ ур-ния Хамметта соответственно равны 7,55, 3,897 и 3,353. Однако в последнем случае электродонорные заместители дают значительные отклонения, вызванные эффектом сопряжения влияния между группами, а также пространственными влияниями их. При введении в значения $\delta_{мета}$ поправок, учитывающих эти эффекты, ур-ние Хамметта для 5-замещ. 1-хлор-2,4-динитробензолов соблюдается строго; ρ = 3,676. Моногидрат Na-соли 5-хлор-2,4-динитробензосульфокислоты получен кипячением 2 часа 10 *г* 1,3-дихлор-4,6-динитробензола в спирте и водн. р-ра 5,5 *г* Na_2SO_3 с последующим выпариванием досуха и экстракцией ацетоном, выход 70%. Высушивание гидрата при 100° (7 суток) дает безводную соль. Г. Балуева

22797. Кинетические исследования в области производных полициклических ароматических углеводородов. IV. Реакция обмена S_N2 и сольволиза 2-хлорметил-3,4-бензфенантрена. Щелочной гидролиз этилового эфира 3,4-бензфенантренкарбоновой-2 кислоты. Брендли, Дюжарден, Фиренс, Мартен, Планшон (Études cinétiques dans le domaine des dérivés polycycliques aromatiques. IV. Réactions d'échange S_N 2 et de solvolyse du chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4. Hydrolyse basique du benzophénanthrène-3,4-carboxylate-2 d'éthyle. Brändli J., m-lle, Dujardin E., m-lle, Fierens P. J. C., Martin R. H. Planchon M.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 6, 1501—1506 (франц.)

С целью выяснения влияния некопланарности ароматич. ядра на реакционную способность производных 3,4-бензфенантрена, кондуктометрически изучена кинетика р-ций сольволиза 2-хлорметил-3,4-бензфенантрена (I) в следующих р-рителях (состав в об.%: А — вода 49,3, диоксан 50,7; Б — вода 20,5, диоксан 79,5; В — вода 5,8, HCOOH 34,0, диоксан 60,2; Г — вода 6,1, HCOOH 54,1, диоксан 39,8. Измерена также скорость р-ции обмена I с KJ в абс. ацетоне (р-ция Д) и щел. гидролиза этилового эфира 3,4-бензфенантренкарбоновой-2 к-ты (II) в 85%-ном спирте (р-ция Е). Р-ции А — Г следуют ур-нию 1-го порядка, р-ции Д и Е — бимолекулярны. Получены следующие значения энергии активации *E* и предэкспоненциального множителя *PZ* (указаны р-ция, *E ккал·моль*$^{-1}$, lg*PZ*): А, 28,02, 14,27; Б, 25,2, 10,86; В, 25,38, 11,81; Г, 20,94, 10,03; Д, 19,0, 11,38; Е, 16,4, 8,8. Сопоставление этих результатов с опубликованными данными по аналогичным р-циям 9-хлорметилфенантрена (III) и этилового эфира фенантрен-9-карбоновой к-ты (IV) обнаруживает большое сходство р-ций Д для I и III и р-ции Е для II и IV, показывая тем самым, что отсутствие копланарности не оказывает влияния на реакционную способность боковой цепи в р-циях, идущих по механизму S_N 2. В р-циях сольволиза, где, по-видимому, имеет место механизм S_N 1 III реагирует несколько быстрее I, однако эта разница не обязательно обусловлена различным пространственным расположением, но может быть следствием сольватационного эффекта. Описано получение 1-бром-2-нафтальдегида (V), необходимого для синтеза II. 20 *г* 1-бром-2-бромметилнафталина и 11 *г* гексаметилтетрамина в 100 *мл* $CHCl_3$ кипятили 1,5 часа. Полученную четвертичную соль (28 *г*) кипятили 2 часа с 90 *мл* 50%-ной CH_3COOH, добавляли 25 *мл* конц. HCl и продолжали кипячение 15 мин. После добавления 15 *мл* воды кристаллизуется V, выход 61,5%, т. пл. 116—118° (из CH_3COOH). Для получения II 5 *г* 3,4-бензфенантренкарбоновой-2 к-ты (VI) кипятят 3 часа с 40 *мл* спирта, насыщ. HCl. Выход II 92,6%, т. пл. 97—98° (из петр. эф., 80—90°). Восстановление VI избытком $LiAlH_4$ дает с выходом 90—94% 2-оксиметил-3,4-бензфенантрен (VII), т. пл. 151—152° (из хлф.). Через р-р 5,5 *г* VII в 500 *мл* абс. C_6H_6 в течение 12 час. пропускают ток сухой HCl. Бензольный р-р, быстро промытый 10%-ным водн. Na_2CO_3, затем водой и высушенный безводн. K_2CO_3, упаривают наполовину и добавляют 250 *мл* петр. эфира, выход I 42,5%, т. пл. 98° (из петр. эф., 60—80°). Г. Балуева

22798. Влияние растворителя на скорость сольволиза 1,2-дихлор-2-метилпропана и 3-хлор-2-метилпропилена и перегруппировка последнего в муравьиной кислоте. Мар Леффек, Адиб Салама (The effect of solvent on the rates of solvolysis of 1 : 2-dichloro-2-methylpropane and of 3-chloro-2-methylpropene, and the rearrangement of the latter chloride in formic acid. Mare P. B. D., de la, Leffek K., Adib Salama), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3686—3688 (англ.)

Получены следующие значения относительных скоростей сольволиза 1,2-дихлор-2-метилпропана (I) в спирте, в 80% и 50%-ном водн. спирте, в воде и влажной HCOOH, при 45°: —, 0,12, 1,0, 56, 1,9. Аналогичные данные для 3-хлор-2-метилпропилена (II): 0,032, —, 1,0, 5,3, 0,0067. Характер влияния р-рителя на скорость сольволиза является дополнительным подтверждением протекания р-ции по механизму S_N1 в случае I и по S_N2 в случае II. В результате сольволиза I в HCOOH получено непредельное соединение, в котором отношение гидролизуемого и общего хлора составляет 0,1, что может быть объяснено изомеризацией первоначально образующегося II по схеме: $CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl + H^+ \rightleftarrows CH_3C^+(CH_3)CH_2Cl \rightleftarrows H^+ + (CH_3)_2C{=}CHCl$. Г. Балуева

22799. Влияние растворителя на гидролиз α-бромзамещенных низших алифатических кислот и их солей. Элоранта (The solvent effect in the hydrolysis of α-bromosubstituted lower aliphatic acids and their salts. Eloranta Jorma. Suomalais. tiedeakat. toimituks., 1956, Sar. A-II., № 70, 55 pp.) (англ.)

Изучено влияние р-рителя на кинетику гидролиза

ионов бромуксусной (I), α-бромпропионовой (II) и α-броммасляной (III) к-т, в присутствии и в отсутствие щелочи. В качестве р-рителя были взяты бинарные смеси воды с метанолом, этанолом, *трет*-C_4H_9OH, ацетоном и диоксаном в широком интервале состава компонентов. Приведены значения констант скорости р-ции первого порядка *k* при 30, 40, 50 и 60°, энергии активации, предэкспоненциальных множителей и энтропии активации. Рассмотрено влияние диэлектрич. постоянной среды и изменение параметров ур-ния Аррениуса в зависимости от состава р-рителя. При щел. гидролизе иона I в водно-спиртовых смесях значение *E* проходит через минимум; в смесях вода-ацетон этого не наблюдается. При щел. гидролизе ионов II и III *E* уменьшается по мере возрастания доли органич. компонента в р-рителе. Солевой эффект при щел. гидролизе иона I был исследован в смеси вода-CH_3OH; при гидролизе ионов II и III (без щелочи) — в 10%-ном водн. ацетоне. Для выяснения влияния конц-ии ионов водорода была измерена скорость гидролиза I—III в присутствии H_2SO_4, конц-ия которой была достаточной для подавления диссоциации исследуемых к-т. Показано, что в разб. щел. р-рах, когда конц-ия воды превышает 60 вес.%, имеет место одновременная р-ция иона I с водой и с щелочью. Ацетон и диоксан значительно ускоряют гидролиз ионов II и III; спирты оказывают слабое замедляющее действие. Р-ция между ионом I и щелочью следует ур-нию 2-го порядка и протекает по механизму S_N2. Щел. гидролиз ионов II и III подчиняется ур-нию 1-го порядка (механизм S_N1). Скорость р-ции иона III несколько выше, чем иона II; отношение констант скорости практически постоянно во всех р-рителях и при всех т-рах.

Г. Балуева

22800. Кинетика и механизм реакции замещения хлора на йод в боковой цепи некоторых ароматических соединений. Симонетта, Фавини (Cinetica e meccanismo della reazione di sostituzione del cloro con iodio nella catena laterale di alcuni composti aromatici. Simonetta Massimo, Favini Giorgio), Rend. Ist. lombardo sci. e lettere. Cl. sci. mat. e natur., 1954, **87**, № 2, 279—289 (итал.)

Исследована скорость р-ции замещения Cl на J при действии KJ на бензилхлорид (I), *о*-метоксибензилхлорид (II), *п*-метоксибензилхлорид (III), *м*-метоксибензилхлорид (IV), β-фенилэтилхлорид (V), *о*-метоксифенилэтилхлорид (VI), *м*-метоксифенилэтилхлорид (VII) и *п*-метоксифенилэтилхлорид (VIII) в ацетоне. Р-ция RCH_2Cl (I—VIII) + KJ → RCH_2J + KCl имеет второй порядок и механизм S_N2. Ниже приводится в-во, т-ра в °C, *k моль*$^{-1}$ *л час*$^{-1}$: I, 25, 1,4; II, 25, 4,95; III, 25, 5,75; IV, 25,0,971; V, 60, 0,229; 50, 0,0907; VI, 60, 0,0525; VII, 60, 0,213; VIII, 60, 0,183; энергия активации V 18,3 *ккал/моль*. У I—IV увеличение электронной плотности благоприятствует р-ции замещения; отклонение *k* для II объяснено стерич. препятствиями. Однако, в случае V—VIII увеличение электронной плотности не благоприятствует р-ции замещения; у VI не наблюдается отклонений в поведении по сравнению с VIII. V и VII имеют примерно одинаковую скорость р-ции. Значительное снижение р-ции замещения Cl на J в ряду V—VIII по сравнению с рядом I—IV частично объяснено увеличением расстояний между фенильной группой и центром р-ции. Расчет инкремента энергии активации для стерич. эффекта в случае I—VIII по методу Ингольда (Dostrovsky и др., J. Chem. Soc., 1946, 173) показал увеличение энергии активации за счет стерич. затруднений для ряда I—IV 0,2 *ккал/моль*, а для ряда V—VIII 1,4 *ккал/моль*, что также объясняет разницу в скоростях р-ции замещения. Правильность этих рассуждений подтверждается рассмотрением литературных данных по кинетике замещения Cl на J в $C_6H_5(CH_2)_n$ Cl, где $n = 1$—4.

Л. Яновская

22801. Вторичные механизмы при галоидировании фенолов и ароматических сульфонамидов. Робертсон (Secondary mechanisms in the halogenation of phenols and aromatic sulphonamides. Robertson P. W.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1883—1885 (англ.)

Автором предлагается новый механизм процесса галоидирования фенолов и сульфонамидов, согласно которому сначала имеет место р-ция электрофильного замещения (ЭЗ), сопровождаемая затем вторичными р-циями нуклеофильного присоединения (НП). Так, при хлорировании β-нафтола (I) в результате ЭЗ образуется сначала 1-хлор-2-нафтол, который путем присоединения хлора и отщепления HCl переходит в 1,1-дихлор-2-оксо-1,2-дигидронафталин (II). Далее, благодаря кислотному катализу происходит НП хлора к II, причем хлорирующим агентом служит HCl_3. Продуктом р-ции является тетрахлороксотетралин (III), который при дальнейшем хлорировании дает пентахлоркетон (IV), либо, если на III действуют не более 3 молей хлора, образуется 1,3,4-трихлор-2-нафтол. При

III R = H, R′ = Cl
IV R = R′ = Cl
VI R = R′ = H

пропускании 2 молей хлора в р-р I в CH_3COOH может также образоваться 1,4-дихлор-2-нафтол (V), благодаря присоединению HCl к II и образованию промежуточного продукта (VI). Подтверждение этому автор видит в том факте, что CH_3COONa препятствует образованию V. Если бы имела место р-ция ЭЗ, то образовалось бы 1,6-дихлорзамещ. I. V не образуется в избытке хлора, так как в этом случае присоединение к II хлора идет скорее, чем HCl. В случае же бромирования I идет сначала ЭЗ с образованием 1,6-дибромида I, который затем реагирует с Br_2 по р-ции НП, образуя 1,3,6-трибром-2-нафтол. Отсутствие замещения в положении 4, по мнению автора, объясняется сдвигом равновесия в р-ции $-CX_2CO- + HX \rightleftarrows CHXCO- + X_2$ вправо при X = Br и влево при X = Cl. В присутствии же CH_3COONa бромирование I приводит к кетону, замещ. в положении 1,1 на бром; дальнейшее НП Br_2 (включающее ионы Br_3^-, которые быстро реагируют даже в присутствии H^+) приводит к 1,1,3,6-тетрабромтетралону-2. При аналогичном бромировании аренсульфонил-2-нафтиламидов в пиридине получаются 1,3-дибромпроизводные. Хлорирование производных ксилидина 2,3-$(CH_3)_2C_6H_3NHArSO_2$ приводит к продукту (VII), по мнению автора, из-за быстрого НП хлора на последней стадии. Хлорирование производных *п*-толуидина приводит к продукту типа (VIII) в результате быстрого 1,2-НП, на последней стадии катализируемого к-той. Все это указывает на то, что НП является вторичным механизмом при галоидировании.

Г. Карцев

22802. Изучение растворителей для боргидрида натрия и влияние растворителя и иона металла на восстановление с помощью боргидрида. Браун, Мид, Субба-Рао (A study of solvents for sodium borohydride and the effect of solvent and the metal ion on borohydride reductions. Brown Herbert C., Mead Edward J., Subba Rao B. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6209—6213 (англ.)

Найдено, что изопропанол (I), диметиловый эфир диэтиленгликоля (II) и диметиловый эфир триэтиленгликоля являются хорошими р-рителями для $NaBH_4$: в I растворяется при 60° 8,8 *г/л* $NaBH_4$. В II максим.

растворимость достигается при 40° и равна 2,5—2,9 *M*. При охлаждении этого р-ра осаждается сольват II и $NaBH_4$ (1 : 1), из которого при нагревании в вакууме может быть получен $NaBH_4$ 99,6—99,9%-ной чистоты (исходя из 80%-ного технич. $NaBH_4$). Восстановление кетонов с помощью $NaBH_4$ в I протекает по р-ции второго порядка. Константы скорости возрастают с ростом пространственных затруднений в ряду: ацетон > метилэтилкетон > метилизопропилкетон > метил-*трет*-бутилкетон. В II р-ция ацетона с $NaBH_4$ идет очень медленно и катализируется водой, I и триэтиламином (III). Сложные эфиры в р-ре II восстанавливаются $NaBH_4$ только в присутствии LiBr. К 1 *M* р-ру $NaBH_4$ в II прибавляется эквивалентное кол-во LiBr, через 30 мин. прибавляется сложный эфир и смесь нагревается до 100° (~1 час). Таким образом, при 100%-ном избытке $NaBH_4$ количественно восстановлены этилацетат, этилстеарат, этилбензоат, этил-*п*-хлорбензоат и этилциннамат, а также нитробензол. Р-ция может быть также проведена в присутствии $MgBr_2$ или $MgCl_2$. Авторы считают, что разница в скоростях р-ций кетонов в I и II объясняется тем, что молекула р-рителя участвует в переносе иона гидрида к карбонильной группе, а эфирный атом O в II обладает более слабыми донорными свойствами, чем атом O в I. Каталитич. активность III обязана донорным свойствам атома N в амине. Различие в р-циях $LiBH_4$ (Nystrom и др. J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 3245) и $NaBH_4$ показывает, что свойства иона боргидрида не могут рассматриваться независимо от связанного с ним иона металла. А. Ревзин

22803. **Механизм перегруппировки Фриса. Каллинан, Эванс, Ллойд** (The mechanism of the Fries rearrangement. Cullinane N. M., Evans Alwyn G., Lloyd E. T.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2222—2231 (англ.)

Изучена скорость перегруппировки *о*-толилацетата (I) под влиянием $TiCl_4$ (II) в р-ре $C_6H_5NO_2$ при разных условиях т-ры и конц-ии. Главными продуктами р-ции являются 4-окси-3-метилацетофенон (III) и *о*-крезол (IV). Напр., при молярных отношениях II : I (MO) = 2 образуется 78% **III** и 13% **IV**. Показано, что скорость р-ции растет с увеличением т-ры и с ростом MO до значения 2. Дальнейшее увеличение MO не оказывает заметного влияния. Изменение кол-ва $C_6H_5NO_2$ в 3 раза не влияет на скорость исследуемой р-ции. На основании полученных данных предложены следующие схема и объяснение механизма р-ции: $TiCl_4 + o\text{-}CH_3COOC_6H_4CH_3 \rightarrow [o\text{-}CH_3\text{-}COOC_6H_4CH_3 \cdot TiCl_4 \rightleftarrows o\text{-}TiCl_3OC_6H_4CH_3 + CH_3COCl] \rightarrow 3\text{-}CH_3\text{-}4\text{-}(TiCl_3O)C_6H_4COCH_3 + HCl$. При смешивании I и II мгновенно образуют комплекс, который затем реагирует по первому порядку, давая путем внутримолекулярной перегруппировки III и путем расщепления **IV**. **IV** подвергается дальнейшему превращению в **III**, вероятно по межмолекулярному механизму. Добавление CH_3COCl повышает выход **III** до 87%. А. Курсанова

22804. **Перегруппировка Хаяши замещенных *о*-бензоилбензойных кислот. Сандин, Мелби, Кроуфорд, Мак-Грир** (The Hayashi rearrangement of substituted *o*-benzoylbenzoic acids. Sandin Reuben B., Melby Russell, Crawford Robert, McGreer Donald), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3817—1819 (англ.)

Исследована перегруппировка Хаяши некоторых замещ. *о*-бензоилбензойных к-т в конц. H_2SO_4 (Hayashi M., J. Chem. Soc., 1927, 2516). Показано, что 2-бензоил-4-метоксибензойная к-та (I) не подвергается перегруппировке Хаяши при нагревании с конц. H_2SO_4 при 65° 1 час. В этих условиях I частично образует продукт циклизации — 2-метоксиантрахинон. 2-(4′-метоксибензоил)-4-метоксибензойная к-та (II) в тех же условиях перегруппировывается с образованием 2-(4′-метоксибензоил)-5-метоксибензойной к-ты. Авторы предполагают, что перегруппировка включает в себя образование иона «фенония», стабильность которого увеличивается благодаря делокализации электронной пары кислорода 4′-метокси — группы. Поэтому II вступает в перегруппировку в противоположность I. Это подтверждается тем, что перегруппировке не подвергаются 2-бензоил-4-окси-, 2-бензоил-5-окси- и 2-бензоил-5-метоксибензойные к-ты. З. Парнес

22805. **Перегруппировка, включающая 1,5-миграцию фенила. Летсингер, Лансбери** (A rearrangement involving a 1,5-phenyl migration. Letsinger R. L., Lansbury P. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2648—2649 (англ.)

8-бензгидрилнафтойная-1 к-та (Ia) в условиях р-ции Фриделя — Крафтса изомеризуется в циклич. полукеталь (IIa). Авторы считают, что изомеризация является следствием ранее неизвестной внутримолекулярной 1,5-миграции арила, протекающей через переходное состояние (A). Хлорангидрид **Ia** нагревают 1,5 часа с 1,2 *мл* $SnCl_2$ в 20 *мл* CS_2, после гидролиза получено 0,90 *г* **IIa**, т. пл. 137—137,5° (из сп.). **IIa** окислением CrO_3 с выходом 45% превращается в 1,8-дибензоилнафталин; восстановление $LiAlH_4$ дает соответствующий диол. При обработке спиртом **IIa** превращается в кеталь. Аналогичной изомеризации был подвергнут ди-*п*-метокси-**Ia** (**Iб**), при этом получен (**IIб**), т. пл. 142—143°; при окислении CrO_3 превращается в 1,8-ди-*п*-анизоилнафталин. З. Парнес

22806. **Новое исследование роли фенилсульфамовой кислоты в образовании аминобензолсульфокислот. Иллуминати** (A reinvestigation of the role of phenylsulfamic acid in the formation of aminobenzenesulfonic acids. Illuminati Gabriello), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2603—2606 (англ.)

Пересмотрена теория механизма сульфирования анилина серной к-той (Bamberger E., Ber., 1897, **30**, 654, 2274), для чего исследована способность $C_6H_5NHSO_3H$ (I) к перегруппировкам в аминобензолсульфокислоты. Найдено, что в лед. CH_3COOH при т-рах от 0 до 45° перегруппировки I не происходит. В сухом диоксане при 100° I перегруппировывается, образуя в основном сульфаниловую к-ту. При р-ции β фенилгидроксиламина с SO_2 образуется ортаниловая к-та и I, но как побочный, а не промежуточный продукт р-ции. Таким образом показано, что I не склонен к перегруппировке в ортаниловую к-ту, и что последняя не является промежуточной стадией при сульфировании анилина. А. Курсанова

22807. **О направлении и механизме взаимодействия соединений с сопряженными кратными связями с галогенами, галогеноводородами и гипогалогенитами. Петров А. А.** В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности, М., Изд-во АН СССР, 1955, 765-777; Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Math.-naturwiss. Reihe, 1954/1955, **4**, № 2/3, 275—279 (нем.)

Обобщены исследования автора в области изуче-

ния р-ции присоединения галоидов, галоидоводородных к-т и гипогалогенитов к соединениям с сопряженными кратными связями: бутадиену, 2-галоидобутадиенам-1,3 и их 1-алкилзамещ., винилацетилену, винилацетиленовым спиртам. Рассмотрен возможный механизм протекающих реакций.

М. Вольпин

22808. К вопросу о направлении взаимодействия некоторых непредельных галогенопроизводных со спиртовой щелочью. Петров А. А., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 8, 1483—1486

Исследовано направление взаимодействия $CH_3(CH_2)_3Cl$ (I), $CH_3CH{=}CHCH_2Cl$ (II), $CH_2{=}CHCH_2CH_2Cl$ (III) и $CH_2{=}C{=}CHCH_2Cl$ (IV) с 2 н. спирт. KOH (кипячение 1 час). I и II реагируют преимущественно с образованием соответствующих эфиров: этилбутилового (83% от прореагировавшего I) и этилкротилового (выход 78%); из II образуется лишь < 1% дивинила. III, у которого подвижность α-атома H увеличена под влиянием двойной связи и группы CH_2Cl, превращается в основном в бутадиен (92% от прореагировавшего III); образуется лишь ~2% этилбутенилового эфира. Из IV, благодаря сопряжению как атома Cl, так и соответствующего атома H с двойными связями, также происходит главным образом отщеплением HCl с образованием винилацетилена (< 73%).

М. Вольпин

22809. Механизм реакции получения α-аминоальдегидов. Кирман, Риль (Préparation des α-amino-aldéhydes: le mécanisme de la réaction. Kirrmann Albert, Riehl Jean-Jacques), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 11, 808—810 (франц.)

Предложен следующий механизм образования α-аминоальдегидов из α-галоидзамещ. альдегидов и вторичных аминов: $C_6H_5CHXCHO$ (I) + R_2NH (II) → → $C_6H_5CHXCH(OH)NR_2 \xrightarrow{HX} C_6H_5CHCH(NR_2)O$ (III) → → $C_6H_5CHCH(-O-)N^+R_2$ (IV) → $C_6H_5CH(NR_2)CHO$ (V). Выделить III не удалось; однако, действием II на более стойкий $C_6H_5CHCH(OCH_3)O$ (VI) был получен тот же V. При попытке синтезировать III окислением $C_6H_5CH{=}CHNR_2$ (VII) гидроперекисью бензоила (VIII) был сразу выделен V, что свидетельствует об изомеризации III в V через стадию образования IV. Хлорированием фенилуксусного альдегида при помощи SO_2Cl_2 в р-ре безводн. CH_2Cl_2 получен I (X = Cl), выход 60%, т. кип. 98—100°/13 *мм*, $n^{18}D$ 1,5529 d^{18} 1,2070; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 147°. Действием пиперидина (IX) на I (X = Cl) получен α-пиперидинофенилуксусный альдегид (X), выход 40%, т. кип. 167°/13 *мм*, т. пл. 49° (из эф.); динитрофенилгидразон, т. пл. 222—223°; хлоргидрат, т. пл. 193—194°. Из II ($R = C_2H_5$) и I (X = Cl) получен V ($R = C_2H_5$), выход 40%, т. кип. 133—135°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5265, d^{20} 0,992. VI синтезирован из CH_3ONa и I (X = Cl), выход 40%, т. кип. 65—67°/1 *мм*, $n^{19}D$ 1,5190, d^{19} 1,081. Кипячением (2 часа) смеси IX с небольшим избытком VI в безводн. диизопропиловом эфире получен X, выход 60%. VII (NR_2 = N-пиперидил) получен р-цией Манниха, выход 64%, т. кип. 170°/13 *мм*.

В. Райгородская

22810. О производных меркаптоакриловой кислоты. Сообщение II. К механизму образования α-алкилмеркаптоакрилнитрилов. Гундерман, Томас (Über Mercapto-acrylsäure-Derivate, II. Mitteilung: Zum Bildungsmechanismus der α-Alkylmercapto-acrylnitrile. Gundermann Karl-Dietrich, Thomas Rainer), Chem. Ber., 1956, **89**, № 5, 1263—1270 (нем.)

α-Хлор-β-алкилмеркаптопропионитрилы (XH) реагируют по ур-нию $RSCH_2CHClCN{=}CH_2{=}C(SR)CN+HCl$ при нагревании с KBr в среде диметилформамида (см. сообщение I, РЖХим, 1956, 22368). Показано, что сначала хлор в молекуле XH замещается на бром, вслед за чем происходит отщепление HBr и перемещение SR, у XH с различными R. Перечисляются R для XH и выход α-алкилмеркаптоакрилонитрилов в %: CH_3 (I) 66; C_2H_5 (II) 72; *н*-C_4H_9 (III) 78,5; *трет*-C_4H_9 (IV) 75; циклогексил (V) 82; фенил (VI) 27; *п*-метоксифенил (VII) 20. Малый выход из VI объяснен мезомерным эффектом, понижающим основность группы SC_6H_5. α-Циклогексилмеркаптоакрилонитрил (VIII) и особенно легко α-метилмеркаптоакрилонитрил (IX) образуют кристаллич. димеры. В ИК-спектре димера IX отсутствует полоса 1577 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям двойной связи, что указывает на циклобутановую структуру димера. XH I—VII получены из α-хлоракрилонитрила и соответствующего меркаптана или тиофенола с добавкой CH_3ONa в сухом C_6H_6 (приведены т. кип. в°C/*мм* и $n^{20}D$): I, 90—91/10, $n^{20}D$ 1,5070; III, 120—120,5/12, 1,4914; IV, 84/2, 1,4890; V, 102—103/0,2, 1,5206; VI, 101—103/0,2, 1,5781; VII, 131—133/0,01, 1,5770. α-Бром-β-метилмеркаптопропионитрил получен аналогично хлорпроизводному, т. кип. 68—70°/0,2; $n^{20}D$ 1,5450. α-Метилмеркапто-β-бромпропионитрил готовили пропусканием HBr в IX при 0 — +3°, т. кип. 84,5—85,5°/0,15; 79—81°/0,1, $n^{20}D$ 1,5462. Получены в-ва (перечисляются т. кип. в °C/*мм* и $n^{20}D$): IX, 45—47/12, 1,5030; α-метилмеркаптопропионитрил, 99,5—100,5/88, 1,4680; α-этилмеркаптоакрилонитрил, 48—51/12, 47—48/10, 1,4918; α-*н*-бутилмеркаптоакрилонитрил, 80—83/11, 1,4890; α-*трет*-бутилмеркаптоакрилонитрил, 67—68/12, 1,4802; VIII, 63—65/0,2, 1,5190; α-[*п*-метоксифенилмеркапто]-акрилонитрил (X), 130—131/0,02. Димер IX плавится при 63—65°, димер VIII имеет т. пл. 100—101°, X—125—126°. Из α-метилмеркаптопропионилхлорида и водн. NH_3 получен α-метилмеркаптопропиоамид (XI), т. пл. 93—93,5° (из лигр). Нагреванием XI с P_2O_5 образован α-метилмеркаптопропионитрил, т. кип. 99,5—100,5°/88, $n^{20}D$ 1,4680. α-Фенилмеркапто-β-аминопропионовая к-та (XII) получена из α-хлор-β-фенилмеркаптопропионитрила, который обрабатывался жидким NH_3 в автоклаве при нагревании до 60°. Полученный α-фенилмеркапто β аминопропионитрил гидролизовался конц. HCl. XII разлагается при 200—202°.

В. Этлис

22811. Синтезы с третичными основаниями Манниха. Сообщение IX. Кажущееся цианметилирование с помощью диалкиламиноацетонитрила. Хельман, Лингенс (Synthesen mit tertiären Mannich-Basen. IX. Mitteilung: Scheinbare Cyanomethylierungen durch Dialkylamino-acetonitrile. Hellmann Heinrich, Lingens Franz), Chem. Ber., 1954, **87**, № 6, 940—945 (нем.)

При взаимодействии индола (I) с диэтил-(II) или диметиламиноацетонитрилом (III) образуется β-индолилацетонитрил (IV) и β, β′-дииндолилметан (V). Образование IV не является следствием прямого цианметилирования I: в действительности, вначале происходит трансаминометилирование между I и диалкиламиноацетонитрилом, и образуется HCN и диалкиламинoскатол; в дальнейшем последний реагирует с HCN, а также с оставшимся I, давая соответственно IV и V. Отсутствие цианометилирующей способности у II и III подтверждается тем, что они не реагируют с ациламиномалоновым эфиром. При взаимодействии N-метилиндола (VI) с пиперидинометилформаминомалоновым эфиром (VII) происходит лишь трансаминометилирование и образуется N-метил-3-пиперидинометилиндол (VIII); далее р-ция не идет. VI не реагирует с II (из реакционной смеси выделен N-метил-3-скатилиндол (IX), т. пл. 128°; он

образуется из **I**, содержащегося в **VI** в качестве примеси, **II** и **VI**). Изучена хромотография на бумаге **I**, грамина (**X**), диэтиламиноскатола, **IV**, **V**, **VI** и **IX**. 0,05 моля **I** и 0,1 моля **II** нагревают 7 час. при 170°, пропуская N_2 в реакционную смесь (в отходящих газах, наряду с $(C_2H_5)_2$-NH, найден HCN). Избыток II отгоняют в вакууме, остаток растворяют в горячем C_6H_6, охлаждают, выпадает **V**, выход 50,4%, т. пл. 167°. Из маточного р-ра перегонкой выделяют **IV**, т. кип. 155°/0,1 *мм*; пикрат, т. пл. 128°, выход 35,9%. Аналогично из **I** и **III** получают 48% **V** и 33% **IV**. Показано, что предполагаемый промежуточный продукт этой р-ции — **X** реагирует с HCN даже в отсутствие р-рителя (80°, 5 час., в бомбе). 0,01 моля **VI**, 0,01 моля **VII** и 0,12 *г* NaOH кипятят 4 часа в 10 *мл* сухого ксилола (без доступа влаги), перегонкой выделяют **VIII**, т. кип. 130—140°/0,06 *мм*; пикрат, т. пл. 174, выход 70%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 23188.

А. Файнзильберг

22812. Синтезы с третичными основаниями Манниха. Сообщение X. О механизме реакций четвертичных аммониевых солей с цианидами щелочных металлов. Хельман, Фольц (Synthesen mit tertiären Mannich-Basen. X. Mitteil. Über den Mechanismus der Reaktionen von quartären Ammoniumsalzen mit Alkalicyanid. Hellmann Heinrich, Folz Edith), Chem. Ber., 1955, 88, № 12, 1944—1951 (нем.)

Ранее было показано (Atkinson R. O., J. Chem. Soc., 1952, 3317), что при взаимодействии NaCN с йодметилатом диметиламинометилацетаминомалонового эфира (**I**) с последующим гидролизом образуется аспарагиновая к-та (**II**). Для выяснения механизма этой р-ции авторы исследовали ее промежуточные продукты и установили, что при взаимодействии **I** с KCN в 90%-ном спирто-водн. р-ре в присутствии щелочей образуется этиловый эфир β-циан-α-ацетаминопропионовой к-ты (**III**), этиловый эфир угольной к-ты и $N(CH_3)_3$. Авторы предлагают следующий механизм этой р-ции. **I** декарбоксилируется под влиянием щелочных агентов в биполярный ион $(CH_3)_3N^+CH_2C^-(COOC_2H_5)NHCOCH_3$ (**IV**). **IV** легко отщепляет $N(CH_3)_3$ и образует этиловый эфир α-ацетаминоакриловой к-ты (**V**). **V** может реагировать по р-ции Михаэля с нуклеофильными агентами среды CN^- и OH^-. Поскольку CN^- имеет более высокий нуклеофильный потенциал, чем OH^-, то р-ция идет преимущественно с образованием **III** и лишь в незначительной степени имеет место присоединение H_2O. Это следует из того, что при кислом гидролизе этих продуктов образуется **II** и лишь следы серина. Этот механизм авторы распространили и на другие примеры алкилирования четвертичными аммониевыми солями (см. King J. A., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2738). К перемешиваемой смеси Na-соли диэтилового эфира ацетаминомалоновой к-ты (**VI**) в абс. C_6H_6 прибавляют по каплям $BrCH_2CN$. Через 2 часа (100°) получают цианметилацетаминомалоновый эфир (**VII**), выход 75%, т. пл. 85° (из изопропилового сп.). Омыление **VII** (100°, 6 час.) конц. HCl (к-той) приводит к **II**. При проведении р-ции **VI** с $BrCH_2CN$ в абс. спирте образуется в результате декарбэтоксилирования **III**, выход 52%, т. пл. 89° (высаживание из C_6H_6 гексаном). Последний приготовляют при непосредственном декарбэтоксилировании **VII** в абс. спирте под влиянием следов C_2H_5ONa. Смесь 0,01 моля **I**, 5 *мл* спирта, 0,015 моля KCN и 0,5 *мл* воды кипятят (2 часа) в токе N_2. Получают **III**, выход 60%. Нагреванием (3 часа, 100°) 0,0001 моля **V** с 0,00015 моля KCN в 1 *мл* спирта в присутствии следов воды с последующим гидролизом конц. HCl (к-той) и хроматографированием на бумаге выделяют главным образом **II** наряду со следами серина и гликокола.

Г. Сегаль

22813. Синтезы с третичными основаниями Манниха. Сообщение XI. О механизме реакций конденсации диалкиламинометилантипирина и его йодметилата. Хельман, Шумахер (Synthesen mit tertiären Mannich-Basen. XI Mitteil. Über den Mechanismus der Kondensationsreaktionen von Dialkylaminomethyl-antipyrin und dessen Jodmethylat. Hellmann Heinrich, Schumacher Otto), Chem. Ber., 1956, 89, № 1, 95—106 (нем.)

N-диметиламинометилантипирин (**I**) (в виде йодметилата) при взаимодействии с KCN и Na-производными $HC(NHCHO)(COOCH_3)_2$ (**II**) и $HC(NO_2)(COOC_2H_5)_2$ (**III**) дает антипирилацетонитрил, антипирилметилформаминомалоновый эфир (**IV**) и антипирилметилнитромалоновый эфир (**V**) соответственно. Однако, третичные основания Манниха типа **I** не обладают способностью к непосредственному C-алкилированию, а образуют сначала солеобразные продукты конденсации с **II** и **III**. Так, при конденсации N-диэтиламинометилантипирина (**VI**) с нитроуксусным эфиром (**VII**), образуется соединение с т. пл. 84° (ср. РЖХим, 1955, 11590), которое представляет собой антипирилметилдиэтиламмониевую соль **VII**. При кипячении 2 часа в безводн. ксилоле **I** с **II** образуется продукт C-алкилирования, после гидролиза которого получают антипирилаланин (**VIII**). Поскольку в этой р-ции обнаружены $(CH_3)_3N$ и CO_2, авторы предполагают, что первой стадией этой р-ции является конденсация **I** с **II** с образованием четвертичной аммониевой соли, которая и действует как алкилирующий агент в соответствии со схемой: $I + II \rightarrow [ACH_2N^+(CH_3)_3]CH$-

$$(NHCHO)(COOCH_3)COO^- \xrightarrow[-CO_2]{N(CH_3)_3} ACH_2CH(NHCHO)\cdot$$

$$COOCH_3 \rightarrow \mathbf{VIII}\ (\text{где } A = \underline{CH_3C = CCON(C_6H_5)NCH_3}).$$

VI и **VII** (по 0,0125 моля) растворяют в 20 *мл* спирта и 20 *мл* эфира, через 24 часа фильтруют соль **VI · VII**. В р-р CH_3ONa (из 0,23 *г* Na и 90 *мл* CH_3OH) вносят **II** и йодметилат **I** (по 0,01 моля), кипятят 6 час. в токе N_2, упаривают в вакууме, получают **IV**, т. пл. 161—163° (из воды), или в виде моногидрата, т. пл. 96—99° (из воды). При проведении этой р-ции в этаноле получают антипирилметилформаминомалоно-водиэтиловый эфир, т. пл. 143—145° (из воды). 2 *г* **IV** нагревают с 20 *мл* конц. HCl и упаривают в вакууме, получают **VIII**; N-бензоил-**VIII**, т. пл. 228—230° (из $CHCl_3$-гексана). Йодметилат **I** (0,01 моля), KCN (0,03 моля) и 10 *мл* воды кипятят 2 часа в токе N_2, разбавляют водой и извлекают $CHCl_3$, получают 1 *г* антипирилацетамида, т. пл. 147° (из бзл. или сп.-эф.), который нагреванием 10 час. на водяной бане с конц. HCl превращается в антипирилуксусную к-ту, т. пл. 186—188° (из воды). К C_2H_5ONa (из 0,6 *г* Na и 15 *мл* C_2H_5OH) прибавляют 5 *мл* **III** и 10 *мл* абс. эфира, выпадает Na-соль **III**, т. пл. 177—178°. 0,01 моля Na-соли **III** и 0,015 моля йодметилата **I** кипятят 8 час. с 15 *мл* диоксана и 5 *мл* воды в токе N_2, упаривают в вакууме, разбавляют водой, извлекают $CHCl_3$ и получают **V**, выход 55%. К 0,01 моля **V** в 25 *мл* абс. эфира прибавляют при охлаждении по каплям 10 *мл* 1 *М* C_2H_5ONa, через 12 час. р-ритель отгоняют в вакууме, остаток смешивают с водой, доводят HCl до pH 3—4 и повторно извлекают эфиром, получают некристаллизующийся β-антипирил α-нитропропионовый эфир; диэтиламмониевая соль, т. пл. 114—116° (из эф. или переосаждением); изобутиламмониевая соль, т. пл. 100—101°.

В. Майминд

22814. Факторы, влияющие на направление и механизм реакций Гриньяра. XXII. Реакции магнийорганических соединений в присутствии солей марганца. Хараш, Ханкок, Ньюденберг, Тони (Factors influencing the cource and mechanism of Grignard reactions. XXII. The reaction of Grignard reagents with alkyl halides and ketones in the presence of manganous salts. Kharasch M. S., Hancock J. W., Nudenberg W., Tawney P. O.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 3, 322—327 (англ.)

Соли марганца вызывают р-цию RMgBr (где R = этил (I), *изо*-бутил, *трет*-бутил (II), циклопентил (III), циклогексил (IV), β-фенэтил (V)) с галоидными алкилами этил-(VI), бензил-(VII), *трет*-бутилбромидами (VIII), при этом образуются насыщ. и ненасыщ. углеводороды. CH_3MgBr, $C_6H_5CH_2MgBr$ и ArMgBr не реагируют с галоидными алкилами в присутствии 5 мол.% $MnCl_2$ (отличие от $CoCl_2$). Авторы полагают, что р-ция идет по цепной схеме: $RMgBr + MnCl_2 \rightarrow RMnCl + MgClBr$; $RMnCl \rightarrow \cdot R + \cdot MnCl$; $\cdot MnCl + RBr \rightarrow \cdot R + MnClBr$. Радикалы R· или образуют R_2 или диспропорционируются на насыщ. и ненасыщ. углеводороды. Соли Mn являются менее активными инициаторами р-ции, чем соли Co, что объясняется различной восстановительной силой органич. аниона R: в RMeCl. II с VI или I с VIII в присутствии 5 мол.% $MnCl_2$ дают гексаметилэтан, выход 43 и 40%. VII при действии I дает дибензил (95%); V дает этилбензол (40%), стирол и полистирол (в сумме 55%); III образует циклопентан (43%), циклопентен (31%) и бициклопентил (10%); IV — циклогексан (49%), циклогексен (34%), бициклогексил (13%). В газообразных продуктах указанных р-ций всегда содержатся этан и этилен, а в смесях соединений, где имеются бутильные радикалы, еще и бутан + бутилен. Сообщение XXI см. РЖХим, 1954, 12624. М. Беспрозванный

22815. О стабильных ароксилах — новом классе свободных радикалов. Мюллер, Лей (Über stabile Aroxyle, eine neue Klasse freier Radikale. Müller Eugen, Ley Kurt), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 18, 618—623 (нем.)

Обзор свойств и строения устойчивых 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильного и 4-алкокси-2,6-ди-*трет*-бутилфеноксильных радикалов. Библ. 24 назв. М. Вольпин

22816. Относительное стабилизирующее влияние заместителей на свободные алкильные радикалы. Часть I. Присоединение бромтрихлорметана и бутаналя к непредельным кислотам, эфирам и нитрилам. Хуан (The relative stabilising influences of substituents on free alkyl radicals. Part I. The addition of bromotrichloromethane and butanal to unsaturated acids, esters, and nitriles. Huang R. L.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1749—1755 (англ.)

Для определения относительного стабилизирующего влияния заместителей, способных взаимодействовать со свободной валентностью радикала, изучено гомолитич. присоединение CCl_3Br и $CH_3(CH_2)_2CHO$ (в присутствии перекиси бензоила) к кротоновой к-те, ее этиловому эфиру, кислому этиловому эфиру малеиновой к-ты, этиловому эфиру -ацетилакриловой к-ты, этиловому эфиру коричной к-ты и *цис*- и *транс*-нитрилам коричной к-ты. Исходя из цепного механизма изучаемой р-ции присоединения к двойной связи и из того, что (см. РЖХим, 1956, 35848) направление р-ции зависит только от относительной стабильности образующихся радикалов и не зависит от стерич. факторов, по составу продуктов делаются выводы об относительном стабилизирующем влиянии групп в CHXR—CHR′· — продукте первоначального присоединения радикала X к несимметричному олефину CHR=CHR′. Относительно стабилизирующее влияние заместителей падает в ряду: $C_6H_5 > CO_2C_2H_5$; $C_6H_5 > CN$; $CO > CO_2C_2H_5 > CO_2H > CH_3$. В. Антоновский

22817. Образование изобутенильных-1 радикалов из изобутенил-1-серебра. Часть II. Глоклинг (The formation of isobut-1-enyl radicals from isobut-1-enylsilver. Part II. Glockling F.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3640—3642 (англ.)

По содержанию дейтерия в изобутилене, образующемся при гетерогенном разложении $(CH_3)_2C=CHAg$ (I) в среде C_2H_5OD, CH_3OD, C_2D_5OH при —20° показано, что радикал $(CH_3)_2C=CH\cdot$ отрывает от спирта гидроксильный H(D). Гомолитич. характер распада I подтверждается инициированием полимеризации стирола и отсутствием полимеризации метилстирола, который не полимеризуется свободнорадикальными инициаторами. При распаде диацетилперекиси в C_2D_5OH и в C_2H_5OD найдено, что CH_3 реагирует только с C—D(C—H) связью. Часть I см. РЖХим, 1956, 19123. В. Антоновский

22818. Перфторалкоксильные радикалы. Барр, Франсис, Хасельдине (Perfluoroalkoxy radicals. Barr D. A., Francis W. C., Haszeldine R. N.), Nature, 1956, 177, № 4513, 785—786 (англ.)

Механизм ряда р-ций фторорганич. соединений объясняется образованием перфторалкоксильных радикалов (ПР). ПР в присутствии в-в, содержащих водород, реагируют подобно первичным алкоксильным радикалам: $RCF_2CF_2O\cdot + R'H \rightarrow RCF_2CF_2OH + R'$; при отсутствии в-в, содержащих водород, идет р-ция $RCF_2CFO_2\cdot \rightarrow RCF_2\cdot + COF_2$. Последняя р-ция широко распространена в химии фторзамещ. углеводородов. Фотохим. окисление перфторйодалканов (напр., C_3F_7J), которое протекает легко и дает в основном COF_2 и SiF_4 (взаимодействие со стеклом), объясняется цепной р-цией, в которой образующиеся ПР (C_3F_7O—, C_2F_5O— и CF_3O—) теряют COF_2 и превращаются в ПР с более короткой углеродной цепью. Участием ПР в цепной р-ции при фотолизе C_3F_7J в смеси с NO (при отсутствии паров ртути, уводящих NO_2) можно объяснить образование небольших кол-в нитрозо- и нитропроизводных перфторэтана и перфторметана, а также COF_2, наряду с нитрозо- и нитроперфторпропаном. Образование $CF_3N=CF_2$ и COF_2 при пиролизе продуктов конденсации CF_3NO с $CF_2=CF_2$ (перфтор-2-метил-1, 2-оксазэтидина и полимера с ф-лой — $(N(CF_3)OCF_2CF_2)_n$ также объясняется участием ПР. Видимо, вначале разрывается связь N—O, а затем образовавшийся ПР отщепляет COF_2. При наличии атомов Cl или Br наряду с атомом F при углеродном атоме, соседнем с кислородом, происходит отщепление не COFCl или COFBr, а Cl или Br с образованием фторангидридов перфторкарбоновых к-т. В. Титов

22819. Гомолитическое присоединение к олефинам. Обрыв цепи галоидными металлами. Коти (Homolytic addition to olefins: chain termination by metal halides. Kochi Jay K.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4815 (англ.)

При разложении фенилдиазохлорида, *n*-хлорфенилдиазохлорида-, *n*-нитрофенилдиазохлорида, N-нитрозо-*n*-нитрозоацетанилида, перекиси бензоила и фенилазотрифенилметана в р-ре ацетона в присутствии акрилнитрила и стирола с добавками $FeCl_3$ и $CuCl_2$ найдено, что основными продуктами р-ции являются соответственно $FeCl_2$, CuCl и хлориды соответствующих радикалов, образующихся при распаде указанных соединений; винилполимеры в большинстве случаев не обнаружены. Результаты указывают, что обрыв цепей галоидными металлами MX_n происходит по р-ции: $Ar\cdot + MX_n \rightarrow Ar-X + MX_{n-1}$. В. А.

22820. Разложение перекиси бензоила в присутствии ди-*н*-алкиланилинов. Имото, Такемото (Decomposition of benzoyl peroxide in the presence of di-*n*-alkylaniline. Imoto M., Takemoto K.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 93, 579—582 (англ.)

Авторы дискутируют с Хорнером по вопросу о схеме разложения перекиси бензоила (I). Предполагается образование промежуточных соединений с диметиланилином (II) строения $[C_6H_5N(CH_3)_2 \rightarrow (OCOC_6H_5)_2]$ и $[C_6H_5\overset{+}{N}(CH_3)_2OCOC_6H_5 + C_6H_5COO^-]$. Скорость разложения (СР) I зависит от состава газовой атмосферы (азот > воздух > кислород) и от основности диалкиланилинов, в присутствии которых проводится разложение (диэтил- > дипропил- > диметил- > незамещ. анилин > дибутил- > дидецил- > дидодецил- > диоктиланилин). СР I в присутствии ди-*н*-замещен. анилинов определяется сродством протона к неподеленной паре электронов атома азота. Кривые зависимости константы СР I и pk_a замещ. анилинов от кол-ва атомов углерода в алкильной группе имеют одинаковый характер и проходят через максимум для диэтиланилина. СР I в присутствии II выражается ур-нием: $V_p = (-dP/dt)_0 = k_2P_0A_0$, где A_0 и P_0 — конц-ии II и замещ. I соответственно. В. Якерсон

22821. Замещение в ароматических углеводородах при действии радикала перекиси аскорбиновой кислоты. Дузу (Substitution d'hydrocarbures aromatiques au moyen du radical peroxyde ascorbique. Douzou Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 1, 46—47 (франц.)

Изучена роль радикала АН· (А — аскорбиновая к-та (I)) и легко образующегося из него в результате фото- и радиохим. окисления радикала $AHO_2^{\cdot}$ при р-циях замещения водорода в ароматич. углеводородах (ArH). Скорость р-ции замещения зависит от pH среды и т-ры. Из C_6H_6 получен C_6H_5OH; из бензойной к-ты (0,01 моля + 0,001—0,005 моля I : $5 \cdot 10^{-6}$ моля ионов Cu^{2+} или Fe^{3+}, при pH 4,5 и 40° через 2—3 часа) получены *о*-, *м*- и *п*-оксибензойные к-ты (выход 50%). Из фенилаланина (0,01 моля + 0,001 — — 0,005 моля I, $5 \cdot 10^{-6}$ моля Cu^{2+} или Fe^{3+} при pH 7—8 и 35—40°, 2—3 часа) получен тирозин и диоксифенилаланин (выход 30%). При проведении р-ции в атмосфере O_2 выход улучшается. Предложен следующий механизм р-ции замещения, основанный на каталитич. свойствах I при р-циях окисления терпенов (мгновенное окисление лимонена в карвеол) и на склонности H_2O_2 к гомолитич. разрыву под влиянием радикалов АН·: радикал $HO_2^{\cdot}$ взаимодействуя с ароматич. углеводородом RH, образует R·, который с другим радикалом $HO_2^{\cdot}$ дает гидроперекись ROOH. Последняя вступает в р-цию с радикалом АН· по схеме: ROOH + AH· → ROH + A + OH. Автор не исключает вместе с тем и роли самоокисления в этом процессе. Высказано предположение, что аналогичным р-циям могут быть подвергнуты полиароматич. соединения, как антрацен, а также некоторые стероиды. В. Райгородская

22822. Механизм присоединения N_2O_4 к олефинам. Бранд, Стивенс (Mechanism of the addition of dinitrogen tetroxide to olefins. Brand J. C. D., Stevens I. D. R.), Chemistry and Industry, 1956, № 21, 469—470 (англ.)

Циклогексен (I) присоединяет N_2O_4 (II) с образованием 1,2-динитроциклогексана и 2-нитроциклогексилнитрита. В присутствии $BrCCl_3$ р-ция I с II приводит к сложной смеси продуктов (выход 65%), из которой были выделены (в скобках указано содержание в смеси в моль %): 2-бромнитроциклогексан (III) (30,6), т. пл. 39°, 2-бромхлорциклогексан (IV) (31,5), 2-хлорциклогексанол (V) (28,8), 2-хлорциклогексилнитрат (VI) (3,7), циклогексеннитрозит (VII) (0,8), 1-нитроциклогексен (VIII) (2,9), CCl_3NO_2 (IX) (1,6), хлористый нитрозил (мало). Состав смеси указывает на то, что первичным продуктом р-ции I с II является 1-нитроциклогексильный радикал, который затем реагирует с $BrCCl_3$, образуя III и $CCl_3^{\cdot}$. Последний с NO_2 дает либо IX, либо $NO + CCl_3O^{\cdot}$, распадающийся на Cl· и $COCl_2$. Затем Cl· присоединяется к I, образуя 2-хлорциклогексильные радикалы, которые превращаются в IV, V, VI и, возможно, 2-хлорнитроциклогексан. V и VI получаются, вероятно из 2-хлорнитроциклогексилнитрита в процессе обработки, а VIII является продуктом пиролиза VII. Л. Бергельсон

22823. О кинетике и химизме гомогенного катализа процессов жидкофазного окисления широких и узких фракций парафинистого дестиллата. Зейналов Б. К., Мамедова С. Г., Тр. Ин-та химии АН ГрузССР, 1956, 12, 251—257

См. РЖХим, 1955, 5524.

22824. Окисление органических сульфидов. VI. Взаимодействие гидроперекисей с ненасыщенными сульфидами. Харгрейв (Oxidation of organic sulphides. VI. Interaction of hydroperoxides with unsaturated sulphides. Hargrave K. R.), Proc. Roy. Soc., 1956, A **235**, № 120, 55—67 (англ.)

Изучалось взаимодействие гидроперекисей с ненасыщ. сульфидами при 35—50° в бензоле (I) и метаноле (II) в присутствии воздуха и ингибиторов, таких как α-нафтол и 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезол (III). Р-ция протекает по схеме: ROOH + R'R''S → → R'R''SO + ROH → R'SSR'', H_2O и т. д. Сделан вывод, что р-ция протекает в две последовательные стадии, первая дает стехиометрич. кол-ва окиси сульфида (ОС), вторая ведет к ее исчезновению и включает участие трех реагентов: гидроперекиси, ОС и сульфида. Первые два связываются в промежуточный комплекс с водородной связью. Поэтому при наличии р-рителя, способного к образованию водородной связи, комплекс образуется с молекулой р-рителя, выход ОС повышается и становится колич. Ненасыщ. сульфиды реагируют с меньшей скоростью, чем насыщ., что обусловлено некоторой дезактивацией атома серы π-электронами двойной связи и препятствиями в образовании активного комплекса. *Трет*-бутилгидроперекись (IV) с циклогексилметилсульфидом и циклогексенилметилсульфидом (V) реагирует с $E_{акт}$ = 17,5 и 17,7 *ккал/моль* в *трет*-бутаноле (VI) и 14,1 и 14,4 (в II); циклогексенилгидроперекись (VII) с теми же сульфидами реагирует с $E_{акт}$ = 15,1 и 15,5 (в VI) и 17,6 и 13,1 (в II). Р-ция V и 1,3-диметилаллил-*н*-бутилсульфида (VIII) с VII в I в присутствии ингибиторов идет по указанному выше ур-нию, это р-ция второго порядка относительно гидроперекиси и первого относительно сульфида. Замена VII на IV приводит к уничтожению каталитич. действия кислорода, тот же эффект имеет место при замене I на циклогексен. Предполагается, что р-ция, идущая по радикальному механизму, прерывается при наличии в-в, быстрее реагирующих с перекисными радикалами и, следовательно, мешающих окислению сульфида. Такими в-вами являются и ненасыщ. сульфиды, ингибиторный эффект (ИЭ) которых зависит от лабильности α-H в сульфидах и убывает в порядке следующих заместителей в циклогексенилсульфидах: метил > этил > *изо*-пропил > *трет*-бутил. VIII не обнаруживает ИЭ в р-ции IV с V в I. VIII с IV в I (50, 100 час.) дает 5% ОС, среди продуктов р-ции найдены также ди-*н*-бутилдисульфид, вода, VI. Процесс является автокаталитич., возникающая вначале ОС

исчезает. С увеличением т-ры выход ОС в системе **IV** + **V** в **I** уменьшается, что указывает на более высокую $E_{акт}$ для второй ступени р-ции. Фенольные ингибиторы, напр. **III**, в кол-ве 2 мол.% от гидроперекиси замедляют скорость в системе **IV** с **VIII** в **I** на 20%, но не изменяют отношения между выходом ОС и степенью р-ции, что является следствием взаимодействия ингибитора с общим реагентом обеих ступеней. Авторы отмечают прямой параллелизм между р-циями аутоокисления сульфидов и их взаимодействием с гидроперекисями, в обеих р-циях главным продуктом является ОС. На аутоокисление олефинов сульфиды оказывают тормозящее действие, связанное с разрушением алкильной гидроперекиси, которая одновременно является и продуктом, и инициатором окисления. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 7955.

В. Якерсон

22825. Механизм окисления по Веттштейну — Оппенауэру. Манделл (The mechanism of the Wettstein — Oppenauer oxidation. Mandell Leon), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3199—3201 (англ.)

Изучено окисление холестерина (**I**) в условиях, описанных ранее (Djerassi C., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1009), в присутствии изопропилата Al и акцептора водорода — *п*-(**II**) или *о*-хинона (**III**), 1,2-(**IV**) и 1,4-нафтохинона (**V**). При т-ре р-ции (кипящий толуол) **III** распадается слишком быстро и поэтому не влияет на процесс; с **IV** получен только Δ^4-3-кетохолестенон (**VI**), в то время как с **V** — лишь $\Delta^{4,6}$-3-кетохолестандион (**VII**). При продолжительном кипячении **I** или этиленкеталя Δ^5-холестенона-3 (**VIII**) в толуоле с **II**, но без (*изо*-C_3H_7)$_3$Al, окисления не происходит. Предложен следующий механизм р-ции. Первой стадией является нормальное окисление **I** по Оппенауэру до Δ^5-3-кетохолестенона, который под действием алкоголята енолизуется, давая $\Delta^{3,5}$-енолят (**IX**). 1,4-хинон располагается своим электрофильным ядром относительно кратных связей **IX** так, что происходит циклизация с образованием промежуточной системы (**X**). Распад **X** сопровождается переходом двойных связей из положения $\Delta^{3,5}$ в $\Delta^{4,6}$. Аналогичный механизм имеет место при взаимодействии **II** с $\Delta^{3,5}$-3-ацетоксихолестандиеном (**XI**); в этом случае не требуется наличия алкоголята алюминия, но необходимо введение кислотного катализатора ($AlCl_3$). Отсутствие подобных превращений в ряду Δ^4-3-кетостеринов доказывает то, что они не могут переходить в $\Delta^{3,5}$-, но только в $\Delta^{2,4}$-еноляты, которые по стереохим. соображениям не способны к рассматриваемым р-циям. 2 *г* **I** и 12 *г* **II** растворяют в 150 *мл* толуола, отгоняют 1/3 р-рителя и вводят 1,7 *г* изопропилата Al. Смесь кипятят 45 мин., затем разлагают водой и 1 н. H_2SO_4. Из эфирных экстрактов выделяют **VII**, выход 52%. Аналогичные р-ции проведены с **III**, **IV**. Кипячение (45 мин.) 1,2 *г* **II** и 0,2 *г* **X** с 0,1 *г* безводн. $AlCl_3$ в 15 *мл* толуола привело к 46%-ному превращению в **VII**.

Ю. Сорокин

22826. Аутоокисление 9-аминоантраценов. Влияние заместителей на процесс аутоокисления 9-ариламиноантраценов. Ригоди, Коки (Autoxydation des anthracènes mésoamінés. Effet de substituants dans l'autoxydation des arylamino-9 anthracènes. Rigaudy Jean, Cauquis Georges), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 25, 2964—2967 (франц.)

Продолжая изучение аутоокисления 9-аминопроизводных антрацена (РЖХим, 1955, 16345), авторы установили, что этот процесс у *втор*-аминопроизводных типа (**I**) в значительной мере зависит от R и R′. Так, **I** (R, R′ = H) значительно менее подвержен аутоокислению, чем 9-аминоантрацен, а **I** (R = C_6H_5, R′ = H) при ~20° совсем не окисляется. Введение же $COOCH_3$, NO_2 или других электрофильных групп в положение R′ делает соединения неспособными к самоокислению, в то время как электронодонорные группы ($N(CH_3)_2$, OCH_3, CH_3 усиливают склонность **I** к самоокислению, причем этот процесс у **I** (R = H, R′ = $N(CH_3)_2$) столь интенсивный, что выделить это соединение в чистом виде затруднительно. Для **I** (R = C_6H_5, R′ = CH_3) превалируют ингибиторные свойства фенила, и продукта окисления выделить не удалось; но при R = C_6H_5, R′ = OCH_3 или $N(CH_3)_2$ получены с хорошим выходом продукты аутоокисления. Продуктами окисления **I** (R = H) являются иминохиноны типа (**II**): R′ = CH_3, т. пл. 164—165°; R′ = OCH_3, т. пл. 144—145°; R′ = $N(CH_3)_2$, т. пл. 137—138°. Продуктами аутоокисления **I** (R = C_6H_5) являются гидроперекиси типа (**III**): R = C_6H_5, R′ = OCH_3, т. пл. 198—200° (разл.); R = C_6H_5, R′ = $N(CH_3)_2$, т. пл. 200—205° (разл.), нестойкий. Восстановлением **III** (R = C_6H_5, R′ = OCH_3) сульфитным методом получен спирт (**IV**) (R′ = OCH_3), т. пл. 183—184°, который был также синтезирован из C_6H_5MgBr и **II** (R′ = OCH_3). Восстановлением **III** (R = C_6H_5, R′ = $N(CH_3)_2$) аналогичным методом был получен **IV** (R′ = $N(CH_3)_2$, т. пл. 202—203°, оказавшийся идентичным продукту р-ции C_6H_5MgBr с **II** (R′ = $N(CH_3)_2$). Авторы полагают, что первой ступенью аутоокисления аминоантраценов является гомолитич. разрыв N—H-связи с образованием свободного радикала азота, стабилизируемого в большей или меньшей степени различными заместителями R и R′. Известными методами получены следующие **I** (указаны R, R′, т. пл. **I**, т. пл. их ацетильных производных в °C): H, H, 207—208, —; H, CH_3, 163, —; H, OCH_3, 163—164, 255—256; H, $N(CH_3)_2$, 179—180, 277—278°; H, NO_2, 180—181, —; H, $COOCH_3$, 188—189, —; C_6H_5, H, 225—226, 292—293; C_6H_5, CH_3, 194—195, —; C_6H_5, OCH_3, 173—174, 279—280; C_6H_5, $N(CH_3)_2$, 184—185, 250—251.

В. Райгородская

22827. Механизм дегидрирования флаванонов окисью селена. Баннерджи, Сешадри (Mechanism of selenium dioxide dehydrogenation of flavanones. Bannerjee N. R., Seshadri T. R.), Current Sci., 1956, **25**, № 5, 143—144 (англ.)

Методом хроматографии на бумаге установлено, что побочные продукты, образующиеся в небольшом кол-ве при окислении флаванонов (**I**) SeO_2, являются соответствующими флавонолами (**II**). Образование **II** рассматривается как доказательство того, что первой ступенью окисления **I** SeO_2 является гидроксилирование CH_2-группы, соседней с CO-группой. 1 *г* гесперидина или гесперетина или 2 *г* любого из их ацетатов и 1 *г* SeO_2 в 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 6 час. при 155—165°, фильтруют, фильтрат выливают на лед, осадок кипятят 2 часа с 50 *мл* 7%-ной спирт. H_2SO_4, разбавляют 50 *мл* воды и извлекают эфиром. Получают диосметин, выход ~ 60%, т. пл. 251—253° (из водн. сп.). В водно-спирт. маточном р-ре хроматогра-

нитрозоалканов (указана т. пл. в °С): $(CH_3NO)_2$, 97,5; $(C_2H_5NO)_2$, 84; (*н*-$C_3H_7NO)_2$ (**I**), 76; (*изо*-$C_3H_7NO)_2$ (**II**), 60; (*н*-$C_4H_9NO)_2$, 72; (*изо*-$C_4H_9NO)_2$ (**III**), 80; (*втор*-$C_4H_9NO)_2$ (**IV**), 61; $(C_5H_{11}NO)_2$, 42. Все эти димеры, как показали УФ-спектры, являются *цис*-димерами, за исключением IV, для которого вследствие пространственных затруднений возможен только *транс*-димер. Быстрым нагреванием до т-ры плавления и последующим быстрым охлаждением *цис*-димеры переведены в *транс*-формы; выделен *транс*-**II**, т. пл. 52°, и *транс*-**III**, т. пл. 40°. *Транс*-димеры более летучи, чем соответствующие *цис*-димеры; особенно летуч *транс*-**IV**. *Цис*-димеры более растворимы в полярных р-рителях, чем *транс*-; по мере возрастания размеров алкилгруппы растворимость *цис*-димеров в р-рителях с низкой диэлектрической постоянной возрастает. Органич. р-рители, особенно CCl_4, вызывают быстрый переход *цис*-форм в *транс*-димеры. УФ-спектры *цис*- и *транс*-форм сняты в воде, спирте, эфире и CCl_4. При УФ-облучении водн. или спирт. р-ров чистых *транс*-димеров (напр., *транс*-**IV**) появляются полосы поглощения, характерные для *цис*-формы. Спектральным путем доказано наличие в продуктах фотолиза алкилнитритов димерных нитрозоалканов, идентичных с теми, которые получены при пиролизе. Сняты ИК-спектры *транс*-**III**, *цис*-**III** и *цис*-**I**. Образование нитрозоалканов идет по ур-нию $R'R''R'''CO$—$NO \rightarrow R'NO + R''R'''CO$, где R′ — алкильная группа, содержащая больше атомов С, чем R″ и R‴. В случае радикального характера р-ции авторы предлагают, механизм, включающий стадии: $R'R''R'''CONO \rightarrow R'R''R'''C—O\cdot + NO$; $R'R''R'''C—O\cdot \rightarrow R'\cdot + R''R'''CO$, $R\cdot + NO \rightarrow R'NO$. Г. Балуева

22829. К механизму образования нитрата гуанидина аммонолизом циангуанидина. Казарновский С. М., Мощанская Н. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 7, 1948—1950

На основании изучения кинетики (при 130—160°) показано, что нитрат бигуанидина является промежуточным продуктом в процессе образования нитрата гуанидина из циангуанидина и NH_4NO_3.

В. Антоновский

22830. Изучение соединений, родственных сафролу. Сообщение 4. Механизм реакции между 6-бромпипероналом и N-бромсукцинимидом. Сообщение 5. О реакции ванилина с N-бромсукцинимидом. Ямагути (サフロール關連體に關する研究 : 第 4 報.6-ブロムピペロナールとN-ブロムコハク酸イミドとの反 應機構. 第 報. ワニリンに對するN-ブロムコハク 酸 イミドの反 應 に ついて .山 口 眞 守) **日 本 化 學 雜 誌,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 4, 591—594 (япон.)

4. С целью выяснения механизма р-ции между 6-бромпипероналом (I) и N-бромсукцинимидом (II) часть реакционной смеси (р-ция проведена в $CHCl_3$ между эквимолярными кол-вами **I** и **II** кипячением в атмосфере CO_2 в течение 18,5 часа) выпарена, остаток растворен в C_6H_6 и обработан NH_3, в результате с выходом 11% получен амид 6-бромпиперониловой к-ты (III), т. пл. 163—164,5° (из бзл.); после обычной обработки реакционной смеси водой получена 6-бромпипероииловая к-та (**IV**) с выходом 15%. Образование **III** и **IV** подтверждает механизм р-ции между I и II через промежуточное возникновение бромангидрида (**V**). Строение **III** подтверждено щел. гидролизом до **IV**.

5. При кипячении р-ра эквимолярных кол-в ванилина и **II** в CCl_4 образуются 6-бромванилин, выход 59%, и 2,2′-диокси-3,3′-диметокси-5,5′-диформилдифенил (**VI**), выход 4%, т. пл. 317—318°. Образование **VI** объяснено приведенной схемой. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 22936. Л. Яновская

22831. Кинетика образования 4,4-диоксидифенилпропана. Ганзлик, Ганзлик, Бабицка (Kinetika tvorby 4,4′-dioxydifenylpropanu. Hanzlik Vladimír, Hanzlik Miroslav, Babická Vanda), Chem. prumysl., 1956, **6**, № 5, 201—204 (чеш.; рез. русс., англ.)

Изучена кинетика образования 4,4-диоксидифенилпропана (I) при конденсации ацетона (II) с фенолом (III) в среде 72,5%-ной H_2SO_4. Скорость р-ции подчиняется ур-нию второго порядка и, по мнению авторов, является бимолекулярной. Изучено влияние катализаторов тиогликолевой к-ты (**IV**) и HBr на течение р-ции. Присутствие катализаторов не меняет порядка р-ции. Оптимальным для получения **I** является молярное соотношение **II** : **III** = 1 : 1,5—1,8. К 2815 ч. 72,5%-ной H_2SO_4 за 1 час добавляют при 30° 600 ч. **III** и за 2 часа 208 ч. и **II** 27 ч. толуола, перемешивают при 40° 40 час., нейтрализуют NaOH и получают **I**, выход 93,8%, т. кип. 245—255°/1 *мм*, т. пл. 157,5° (из CH_3COOH). И. Котляревский

22832. Структура «основания Планше» и механизм реакции расширения кольца пирролов и индолов. Накадзаки (いわゆるPlancher's Base の構造とピロール, インドール環擴大反應の機構について . 中崎昌雄), **日本化 學 雜 誌,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. **Japan. Pure** Chem. Sec., 1955, 76, № 10, 1169—1172 (япон.)

«Основание Планше» (I), полученное при действии $CHCl_3$ на 2,3-циклопентаноиндол (II) (см. Plancher G., Cecchetti B., Gazz. chim. ital., 1929, 59, 340), имеет состав не $C_{12}H_{10}NCl$, как считал Планше, а $C_{12}H_{12}ONCl$. При кипячении с 2 н. HCl **I** гидролизуется и дает 6-хлор-5-*о*-аминофенилгексен-5-овую-1 к-ту (**III**). Строение **III** подтверждено бензоилированием по Шоттен — Бауману с образованием 6-хлор-5-*о*-бензоиламинофенилгексен-5-овой-1 к-ты (**IV**), т. пл. 111—112,5° (из сп.). Структура **IV** доказана окислением посредством $KMnO_4$ с образованием *о*-N-бензоиламинобензойной к-ты, т. пл. 172—175° (из бзл.), и янтарной к-ты. Кроме того, строение **III** подтверждено щел. разложением (**III**, KOH, вода, нагревание сперва до 120°, затем после удаления воды до 200° в течение 40 мин.) с образованием после этерификации β-индолилмасляной к-ты, метиловый эфир, т. пл. 70,5—71° (из бзл.-петр. эф.). При проведении р-ции в условиях образования **I** между $CHCl_3$ и тетрагидрокарбазолом (**V**) образовался 2,3-циклопентено-4-хинолин (**VI**). На основании полученных результатов и изучения УФ- и ИК-спектров **I** придана структура (**Ia**). Высказаны соображения по механизму р-ции расширения цикла в индолах. 3 *г* **II**, 50 *мл* спирта, 10 *мл* воды, 30 *мл* $CHCl_3$ кипятят и смешивают за 2 часа с р-ром 13 *г* KOH в 13 *мл* воды и 130 *мл* спирта, перемешивают 1 час, добавляют воды, извлекают эфиром, из эфир. р-ра извлекают 6 н. HCl, кислую вытяжку подщелачивают, извлекают эфиром, получают 1,2 *г* **I**, т. пл. 208°. Аналогично из **V** получают **VI**, который выделяют хроматографией из спирт. р-ра на Al_2O_3, т. пл. 326—329° (из сп.-эф.).

Л. Яновская

22833. Бесцветные аддукты трифенилметановых красителей с трифенилфосфином. Нёйнхёффер, Вейгель (Farblose Additionsverbindungen aus Triphenylmethanfarbstoffen und Triphenylphosphin. Neunhoeffer O., Weigel W.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 19, 447 (нем.)

Отсутствие октета электронов у карбониевого C трифенилметановых красителей (малахитовой зелени (**I**), фуксина (**II**), кристаллфиолета (**III**), метилфиолета (**IV**)) способствует присоединению молекул с парой свободных электронов. Особенно легко образуются аддукты оксалата **I** и хлоридов **II—IV** с избытком трифенилфосфина (**V**) в диоксане (**VI**), тетрагидрофуране (**VII**), хлороформе, нитробензоле и пиридине (**VIII**). По мере их образования происходит обесцвечивание красителя, которое ускоряется при повышении т-ры. При прибавлении спирта к бесцветным р-рам аддуктов в **VI, VII** и **VIII** первоначальное окрашивание восстанавливается. Сухой **III** нагрет с избытком **V** (100°, 30 час.) в запаянном сосуде. При растворении бесцветного аддукта в спирте появляется окрашивание, которое авторы приписывают образованию стабильного сольвата **III** со спиртом.

В. Райгородская

22834. Реакция в системах карбоновая кислота — хлористый тионил. Новый тип катионного катализа. Крафт М. Я., Катышкина В. В., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 2, 312—314

Р-ция $SOCl_2$ с CCl_3COOH (**I**), $CHCl_2COOH$ (**II**) и $CH_2ClCOOH$ (**III**) ускоряется в присутствии каталитич. добавок нейтр. солей (NaCl, KCl, RbCl), солей четвертичных аммониевых оснований или третичных аминов, что объясняется катионным катализом (ср. Докл. АН СССР, 1952, **86**, 725) по схеме: $RCOOH + NaCl \rightleftarrows RCOONa + HCl$; $RCOONa + SOCl_2 \rightarrow RCOOSOCl$ (**IV**) $+ NaCl$; **IV** $\rightarrow RCOCl + SO_2$. Наибольшее увеличение константы скорости р-ции наблюдалось для более сильной к-ты **I** (K $2 \cdot 10^{-1}$). При добавлении KCl р-ция ускоряется для **I, II, III** соответственно в 30, 4,4 и 2,3 раза. Сравнение активности NaCl, KCl и RbCl показало, что наиболее активный катализатор — RbCl. Оксониевые соли каталитич. действия не оказывают. 98 *г* **I**, 107 *г* $SOCl_2$ и 2 *г* KCl нагревают 7—8 час. при 80—85°, выход хлорангидрида **I** 87%, т. кип. 114—115,5°/721 *мм*.

И. Цветкова

22835. Окислительно-гидролитическое расщепление углерод-углеродных связей в органических молекулах. Шемякин М. М., Щукина Л. А. (Oxidative-hydrolytic splitting of carbon carbon bonds of organic molecules. Shemyakin M. M., Shchukina L. A.), Quart. Revs. London. Chem. Soc., 1956, **10**, № 3, 261—282 (англ.)

Подробный обзор работ авторов и литературных данных (ср. также РЖХим, 1956, 3737). Библ. 64 назв.

22836. Механизм реакций присоединения по карбонильной функции. Фелкин (Mécanisme des réactions d'addition sur la fonction carbonyle. Felkin Hugh), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 10, 1510—1524 (франц.)

Подробный обзор. Библ. 96 назв.

22837. Восстановление по Клемменсену. Апостолаке (Metoda de reducere Clemmensen. Apostolache Gh.), Rev. chim., 1956, **7**, № 8, 487—489 (рум.)

Обзор работ по механизму р-ции. Библ. 16 назв.

22838 К. Органическая химия (для слушателей всех факультетов Химико-технологического института в Праге). Лукеш (Organická chemie. Určeno pro posluchače všech fakult VŠCHT v Praze. Lukeš Rudolf. K tisku připravili Vaculík P., Trojánek J. Praha, SNTL, 1956, 136 s., 15,10 Kčs) (чеш.)

22839 К. Новые работы по кето-енольному равновесию. Альберс (Neuere Arbeiten über Keto-Enol-Gleichgewichte. Diss. Albers Ulrich. Affoltern/A., Dr. Weiss, 1953, 48 S.) (нем.)

22840 Д. Затрудненное вращение простых связей в α-дикетонах и лактамах. Браде (Drehungseingeschränkte Einfachbindungen bei α-Diketonen und Lactamen. Brade Hans Heinz. Diss. Naturwiss. F., München, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 942 (нем.)

22841 Д. Исследование реакций комплексообразования сернистых органических соединений с другими органическими веществами. Стрельникова Е. Е. Автореф. дисс. канд. хим. н., Томский политехн. ин-т, Томск, 1956

22842 Д. Механизм замещения галогенов в ароматическом ядре нуклеофильными реагентами. Паркс (Mechanism of displacement of halogen from aromatic nuclei by nucleophilic reagents. Parks Lawrence R.— Abstr. doct. diss. Jowa State Coll., 1954), Jowa State Coll J. Sci., 1956, **30**, № 3, 427 (англ.)

Измерены скорости р-ций N-метиланилина с 1-X-2,4-динитробензолами (**I**) (где X = F, Cl или Br) в спирт. р-рах и в нитробензоле. Реакционная способность в обоих р-рителях возрастает в ряду Br > Cl > F, в то время как обычно при нуклеофильном замещении галоидов в ароматич. ядре имеет место обратное соотношение: отмечается существенное влияние изменения энтропии активации в этом случае. При использовании в качестве нуклеофильных реагентов ионов бензоата и *п*-метокси- и *п*-нитробензоата в р-циях с **I** (X = Cl) и с CH_3J влияние заместителей очень мало, но все же для **I** оно несколько больше, чем для CH_3J. Замещение Cl в **I** (X = Cl) на OH в р-ре 60% диоксана + 40% H_2O протекает заметно медленнее, чем замещение на OD в р-ре 60% диоксана + 40% D_2O, что, по-видимому, обусловлено более интенсивной сольватацией во втором случае. Все вышеуказанные р-ции следуют второму порядку, в то время как скорость р-ции фенол + триэтиламин (**II**) + **I** в C_6H_6 зависит от конц-ии всех трех компонентов, причем р-ция ингибируется хлоргидратом **II**, образующимся в ходе р-ции.

Г. Королев

См. также: Строение органич. соед. 21943, 21945, 21946, 21954, 21956, 21965, 21968, 21969, 21974—21977, 21994, 21998, 22002, 22005, 22020, 22029, 22079, 22080, 22083—22086, 22088, 22244, 22523, 22637—22639, 24916. Реакционная способность 21949, 21952, 22394. Механизм и кинетика р-ций 21950, 21955, 22364—22366, 22368—22372, 22386, 22389—22392, 22395—22397, 22401—22404, 22406—22409, 22437, 22439, 22448, 22453, 22647, 24278, 24280

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, И. Ф. Луценко*

22843. Катализ с ионообменными смолами. Циануксусная кислота в конденсации Кновенагеля. Асл, Гергел (Catalysis with ion exchange resins. Knoevenagel condensations of cyanoacetic acid. Astle Melvin J., Gergel William C.), J. Organ. Chem., 1955, **21**, № 5, 493—496 (англ.)

В дополнение к предыдущему (Ind. Eng. Chem, 1952, **44**, 2867) показано, что слабоосновные анионообменные смолы или, еще лучше, некоторые их органич. соли являются прекрасными катализаторами кон-

денсации циануксусной к-ты (I) с алифатич. и ароматич. альдегидами: I + RCHO → RCH=C(CN)COOH (II) + H_2O. Из кетонов удовлетворительно реагирует только циклогексанон (III). Изучено влияние предварительной обработки амберлита IR-4B (IV) рядом органич. к-т на выходы II; лучшие результаты дают бензойная и фенилуксусная к-ты (80 и 81% превращения при R = C_6H_5, т-ре ∼ 20° за 24 часа), однако эффективность катализатора не связана с такими свойствами к-ты, как степень диссоциации, мол. вес, конфигурация, а связана, вероятно, только с энтропией образования активного комплекса (см. РЖХим, 1954, 40987). При 80° различия в эффективности катализаторов сводятся к минимуму. Р-цию проводят двумя способами: А. Эквимолекулярные кол-ва I и альдегида встряхивают в C_6H_6 или изопропиловом эфире (V) при ∼20° в присутствии бензоата (VI) или ацетата IV (VII) (15% от веса I), фильтруют, отгоняют р-ритель и воду, получают II. Б. Смесь реагентов и катализатора кипятят в р-рителе, отгоняя воду; р-р упаривают в вакууме. Приводятся R, катализатор, р-ритель, кол-во его в *мл* на 1 моль реагентов, метод, время р-ции в час., выход II в % (на прореагировавшую I), т. пл. II в °C: *н*-C_3H_7, **VI**, бзл., 400, Б, 1,75, 100, 98—99; *изо*-C_3H_7, дауэкс-3, бзл., 400, Б, 4, 80, 89—90; C_6H_5, **VI**, бзл., 400, Б, 1,25, 94, 179—180; *n*- $CH_3OC_6H_4$, **VI**, бзл., 100, А, 24, 40, 227; $C_6H_5CH=CH$, **VI**, бзл., 100, Н, 24, 25, 209; 4-CH_3O-3-OH-C_6H_3, **VI**, бзл., 300, А, 24, 65, 214; *о*-C_5H_4Cl **VI**, бзл., 100, А, 22, 55, 208—209; 3,4-метилендиоксифенил, **VI**, **V**, 400, Б, 11, 47, 231; *о*-C_6H_4OH, **VI**, бзл., 100, А, 22, 20, 228; *м*-$C_6H_4NO_2$, **VI**, **V**, 400, А, 22, 50, 167—168; *n*-C_6H_4OH, **VI**, **V**, 100, А, 22, 75, 223—224; α-C_4H_3O, **VI**, **V**, 200, А, 22, 57, 221—222; конденсация I с кетонами (порядок приведения данных тот же, вместо R — название кетона): метилэтилкетон (МЭК), **VII**, МЭК (двойной избыток), Б, 23, 6, 77—78; **III**, **VII**, бзл., 200, Б. 6. 65, 110—111.

О. Охлобыстин

22844. О термической устойчивости метановых углеводородов. Гаврилов Б. Г., Багратьян Л. С., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 6, 1586—1587

Изучалось термич. разложение парафиновых углеводородов в кварцевой трубке (d = 3,5 *см*) при скорости подачи 0,14 *г/мин*. За начальную т-ру разложения принималась та т-ра, при которой водородное число жидкого конденсата получало значение 0,4—0,6 (параллельно определялось также бромное число). Начальная т-ра термич. распада *н*-пентана 270—275°, *н*-гексана 230—235°, *н*-гептана 210—215°, *н*-октана 195—200°, *н*-нонана 185—190°, 2,2,4-триметилпентана 295—300°, 3-метилгептана 210—215°, 2-метилоктана 200—205°. Показано, что между термич. устойчивостью парафинов и их октановыми числами существует полный параллелизм.

К. Пузицкий

22845. Реакции конденсации нитропарафинов с олефинами, содержащими активирующую группу. Козлов Л. М., Финк Э. Ф., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1955, вып. 19—20, 49—51

Описано присоединение нитропарафинов RR′CH NO_2 к непредельным кетонам, приводящее к образованию γ-нитрозамещ. кетонов. Из CH_3NO_2 (I), $C_2H_5NO_2$ (**II**), *н*-$C_3H_7NO_2$ (**III**) и *изо*-$C_3H_7NO_2$ (**IV**) и бензальацетона (**V**) получают $C_6H_5CH(RR'CNO_2)CH_2$-$COCH_3$ (**VI**), из **II**, **III**, **IV** и бензальпинаколина (**VII**) получают $C_6H_5CH(RR'CNO_2)CH_2COC(CH_3)_3$ (**VIII**), из **I**, **II**, **III**, **IV** и окиси мезитила (**IX**) получают $(CH_3)_2C(RR'CNO_2)CH_2COOCH_3$ (*X*). Синтезированы следующие **VI** (указаны R, R′, выход в %, т. пл. в °C): Н, Н, 70, 97—98 (из CH_3OH); CH_3, Н, 37, 73—75 (из CH_3OH); C_2H_5, Н, 29, 69—70 (из CH_3OH-эф.); CH_3, CH_3, —, 63—65. **VIII**: CH_3, Н, 75, 61—62 (из CH_3OH); C_2H_5, Н, 80, 108 (из сп.); CH_3, CH_3, 76, 85—86 (из CH_3OH). **X** (R, R′, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_0^{20}): Н, Н, 60, 114—116/15, 1,445, 1,0546; CH_3, Н, —, 121—123/12, 1,448, 1,0503; C_2H_5, Н, —, 125—126/11, 1,451, 1,0276; CH_3, CH_3, —, 131—134/17, 1,450, 1,0315. К 10 *г* **I** добавляют 2 *г* Na в 30 *мл* абс. CH_3OH. К полученному р-ру добавляют 24 *г* **V** в 40 *мл* CH_3OH. Встряхивают и оставляют на 1 час. Подкисляют при охлаждении и фильтруют **VI** (R = R′ = Н). При р-ции с **II**, **III** и **IV** оставляют на 6—10 дней. В случае **III** и **IV** вместо CH_3ONa берут $(C_2H_5)_2NH$. Смесь 75 *г* **II**, 8 *г* $(C_2H_5)_2NH$, 38 *г* CH_3OH и 19 *г* **VII** оставляют при 20° на 18—20 дней. После отгонки р-рителя выделяют **VIII** (R = CH_3, R′ = Н). Смесь 33 *г* **IX**, 15 *г* $(C_2H_5)_2NH$ и 125 *г* **I** оставляют при ∼20° 15 дней. После разгонки в вакууме получают **X** (P = R′ = Н) и $(C_2H_5)_2NC$·$(CH_3)_2CH_2COCH_3$, выход 10%, т. кип. 84—85°/14 *мм*. При р-ции с **II**, **III** и **IV** нагревают 30 час. с обратным холодильником при т-ре кипения смеси.

С. Иоффе

22846. Термическое присоединение моноолефинов к диенофилам. Альбизетти, Фишер, Хогсед, Джойс (Thermal addition of monoölefins to dienophiles. Albisetti C. J., Fisher N. G., Hogsed M. J., Joyce R. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 11, 2637—264- (англ.)

Показано, что при 200—300° олефины присоединяют акриловую к-ту (I), ее нитрил (II) или метиловый эфир (III), а также нитрил (IV) или метиловый эфир (V) метакриловой к-ты, $CH_2=CHCOCH_3$ (**VI**), $CH_2=$ $=CHSO_2C_2H_5$ (**VII**) или $CH_2=CHPO(OC_2H_5)_2$ (**VIII**), образуя δ, ε-непредельные в-ва. Так **II** с изобутиленом (**IX**) дает нитрил (**X**) 5-метилгексен-5-овой к-ты (**XI** — к-та). Частично присоединяется и вторая молекула **II**, причем образуется 5-метиленазелаинодинитрил (**XII**), что доказано озонированием и ИК-спектром: $CH_2 = C(CH_3)_2$ **IX** + CH_2 = CHCN **II** → $CH_2=$ $=C(CH_3)(CH_2)_3CNX$ ← $CH_2 = C(CH_2CH_2CH_2CN)_2$ **XII**. Так же **V** присоединяется к **IX**, но с пропиленом (**XIII**) **V** реагирует слабее и вторую молекулу **V** удается присоединить лишь с плохим выходом. Акролеин (**XIV**) с **IX** образует диметилдигидропиран (**XV**), 5-метилгексен-5-аль (**XVI**), 3-метиленциклогексанол (**XVII**) и димер **XIV**. При нагревании **XVI** циклизуется в **XVII**. **XV** является продуктом диенового синтеза, где **XIV** ведет себя как диен, а **IX** — как диенофил: $(CH_3)_2CCH_2CH_2CH=CHO$ **XV** ← $CH_2=C(CH_3)_2$ **IX** + $+CH_2=CHCHO$ **XIV** → $CH_2=C(CH_3)(CH_2)_3CHO$ **XVI**; **XVI** → → $CH_2=C(CH_2)_3CH(OH)CH_2$ **XVII**. Из 3,6 моля **IX** и 1,5 моля **II** (4 часа, 235°, 990 *ат*) получен **X**, выход 49%, т. кип. 180—182°. Щел. гидролизом **X** превращен в **XI**. При озонолизе **X** выделен 5-кетокапронитрил, т. кип. 64°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4285; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 155—157°. Аналогично проведены конденсации (приведены последовательно диенофил, олефин, время р-ции в часах, полученное в-во, его выход в % и т. кип. в °C): **III**, **XIII**, 9, $CH_2 = CH(CH_2)_3COOCH_3$ (**XVIII**), 13, 150; **III**, бутен-1, 6, $CH_2=CHCH(CH_3)$-$CH_2CH_2COOCH_3$, 8,5, 172; **III**, **IX**, 0,25, метиловый эфир **XI** (**XIX**), 46, 169; **III**, 2-метилбутен-1,4, $C_9H_{16}O_2$, 20, 190; **V**, **IX**, 6, $CH_2 = C(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)COOCH_3$ (**XX**), 35, 177; **V**, **XIII**, 6, $C_8H_{14}O_2$, 9, 164; **II**, диизобутилен, 4, $C_{11}H_{19}N$, 42, 124/21 *мм*, **II**, β-пинен, 6, $C_{13}H_{19}N$, 41, 133—142/5 *мм*; **II**, тетраметилэтилен, 8, $C_9H_{15}N$, 9, 205—209; **II**, бутен-2, 5, $C_7H_{11}N$, 4, 174; **II**, **XIII**, 4, C_6H_9N, 18, 162; **II**, биметаллил, 3, $C_{11}H_{17}N$, 16, 108/7 *мм*; **II**, циклогексен, 5, $C_9H_{13}N$, 5, 230; **II**, винилциклогексен, 4, $C_{11}H_{15}N$, 3, 117/7 *мм*; **II**, триизобутилен, 4, $C_{15}H_{27}N$, 3,5, 125—128/6 *мм*; **IV**, **IX**, 6, нитрил (**XXI**) **XX** — к-ты, 25, 186; **VII**, **IX**, 2, $C_8H_{16}O_2S$, 17, 135/3 *мм*; **VIII**, **IX**, 1, $C_{10}H_{21}O_3P$, 45, 124/8,5 *мм*; **II**, металлилбен-

зол, 6, $C_{13}H_{15}N$, 23, 142/4 *мм* (кроме того выделено в-во с т. кип. 151°/4 *мм*. Предположительно одно из них является 5-бензилгексен-5-нитрилом, а другое соответствует 6-фенил-5-метилгексен-5-нитрилу). Некоторые р-ции лучше идут в присутствии воды. Так из 60% водн. **I** и **IX** (4 часа, 245°) получена с выходом 51% смесь в-в, которая по данным спектров комб. расс. содержит 80% 5-метилгексен-4-овой к-ты и 20% **XI**; с безводн. **I** р-ция идет хуже. Водн. **I** с триизобутиленом (5 час., 240°) дает аддукт $C_{15}H_{28}O$, т. кип. 145—150°/5 *мм* с выходом 5%. В присутствии воды **II** присоединяется к тетрапропилену (15 мин., 300°), давая в-во $C_{15}H_{27}N$ с выходом 5%, т. кип. 121—130°/5 *мм*. При таком же нагревании 200 *г* **IX** со 100 *г* 85% водн. р-ра **VI** получен 6-метилгептен-6-он-2 (**XXII**), т. кип. 170—172°, $n^{25}D$ 1,4358, выход 27,5%; при 245° (4 часа) получен **XXII** с выходом 13%, и 2,2,5-триметил-3,4-дигидро-1,2-пиран, выход 14%. Строение **XXII** подтверждено ИК-спектром и превращением в семикарбазон, т. пл. 122—124°. Из 1,5 моля **XIV** и 3,5 моля **IX** (15 мин., 300°) выделено 35 *г* **XV** и 16 *г* **XVII**, т. кип. 172—174°, $n^{25}D$ 1,4797. Строение последнего доказано ИК-спектром и гидрированием с последующим окислением до 3-метилциклогексанона. Если 42 *г* **XIV** и 225 *г* **IX** нагревать 1 час при 200° (985 *ат*) с 25 *мл* CH_3OH, то образуется 14 *г* **XV**, 3 *г* **XVII** и 20 *г* смеси **XVI** с димером **XIV**. После отмывания водой и перегонки выделен **XVI**, т. кип. 150°/760 *мм*, 70°/50 *мм*, $n^{25}D$ 1,4350; семикарбазон, т. пл. 92—93°; метоновое производное, т. пл. 110—111°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 97—98°. Из 15 *г* **XVI** при 250 (1 час) в 100 *мл* C_6H_6 получено 2 *г* **XVII**; α-нафтилуретан, т. пл. 129—130°. Нагревание 50 *г* **XV** с водой при 220° дало 2,5 *г* **XVI** и 1,3 *г* **XVII**. Без воды **XV** не превращается в **XVI** или **XVII**. Из 2 молей **X** и 1 моля **II** в 36 *мл* воды (15 мин., 300°) получено 61% **XII**, т. кип. 152—154°/2,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4668, гидрирование которого над Pd при 50° привело к динитрилу (**XXIII**) 5-метилазелаиновой к-ты (**XXIV** — к-та). При омылении **XXIII** получена **XXIV**, т. пл. 69—71° (из CH_3NO_2). Гидрирование **XXIII** над Co/Al_2O_3 при 125° под давлением привело к 1,9-диамино-5-метилнонану, т. кип. 114—116°/4,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4658. Нагреванием (260°, 4 часа) 18 *г* **XVIII**, 34 *г* **III** и 1 *г* гидрохинона в 25 *г* C_6H_6 получено 5 *г* диметилового эфира нонен-4-диовой к-ты, т. кип. 265—280°, при гидрировании которого над Pt/C с последующим гидролизом выделена азелаиновая к-та. Из 1,5 моля **XIX** и 1 моля **III** при 230° (4 часа) выделено 26% диметилового эфира 5-метиленазелаиновой к-ты, т. кип. 121—123°/2,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4500, при гидрировании которого над Pd в CH_3OH выделен диметиловый эфир **XXIV**, т. кип. 127,5—128,5°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4370. Из **IV** и **XXI** при 245° получен динитрил (**XXV**) 2,8-диметил-5-метиленазелаиновой к-ты (**XXVI** — к-та), т. кип. 124—128°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4603. Гидрированием **XXV** превращен в 1,9-диамино-2,5,8-триметилнонан, т. кип. 142—143°/12 *мм*. Из **V** и **XX** при 255° образуется 17% диметилового эфира **XXVI**, т. кип. 119—121°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4481. Последний при гидрировании превращается в диметиловый эфир 2,5,8-триметилазелаиновой к-ты (**XXVII** — к-та), т. кип. 116—118°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4368, а при дальнейшем омылении дает **XXVII**, т. кип. 180°/0,5 *мм*. Из 2 молей диэтилфумарата и 2 молей диизобутилена (2 часа, 280°) получено 225 *г* $C_{16}H_{28}O_4$, т. кип. 126—131°/2 *мм*, и 105 *г* в-ва $C_{24}H_{40}O_8$, т. кип. 173°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4588, содержащего 2 моля фумарата на 1 моль диизобутилена. А. Кост

22847. Исследования в области сопряженных систем. LXII. О конденсации диеновых углеводородов с пропиоловой кислотой и ее метиловым эфиром. Петров А. А., Ралль К. Б., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 6, 1588—1593

Исследована р-ция конденсации пропиоловой к-ты (**I**) и ее метилового эфира (**II**) с дивинилом (**III**), пипериленом, изопреном, 2-хлорбутадиеном-1,3 (**IV**) и циклогексадиеном (**V**) в толуоле с образованием соответственно $\Delta^{1,4}$-дигидробензойной к-ты (**VI**), $\Delta^{1,4}$ дигидро-*о*-толуиловой к-ты (**VII**). $\Delta^{1,4}$-дигидро-*п*-толуиловой к-ты (**VIII**) или соответствующих метиловых эфиров (**VIa** — **VIIIa**) в случае применения **II**. Из **I** и **IV** получена 4-хлор-$\Delta^{1,4}$-дигидробензойная к-та (**IX**). При 7 час. нагревании (115—120°) **I** с **V**, в результате отщепления эндоэтиленового мостика от первоначального продукта р-ции, образуются C_6H_5COOH и C_2H_4 (ср. РЖХим, 1954, 12656; 1955, 37211; 1956, 768). Показано, что **I** конденсируется с диеновыми углеводородами в соответствии с электронной поляризацией компонентов. Строение полученных к-т **VI—IX** доказано превращением их в соответствующие ароматич. одно- или двуосновные к-ты. **VI—IX** не реагируют с малеиновым ангидридом. 3 *г* **I** и 6 *мл* **III** в 10 *мл* толуола (0,1 *г* гидрохинона) нагревали 10 час. в трубке при 145—150°, выход **VI** 88%, т. пл. 121°. Аналогично получены другие к-ты (приведены т-ра, время р-ции в час, к-та, выход в %, т. пл.): 120°, 12, **VII**, 74, 85—86 (из бзн.); 145—150°, 10, **VIII**, 76, 180—181 (из бзл.); 115—120°, 12, **IX**, 72, 216—217 (из толуола). 6,5 *г* **II**, 10 *мл* **III** в 15 *мл* толуола (0,1 *г* гидрохинона) нагревали 6 час. в трубке при 120°, получено 70% **VIa**, т. кип. 94—95,5°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4938, d_4^{20} 1,0720. Аналогично получены другие эфиры (приведены т-ра и время р-ции в час., эфир, выход в %, т. кип. в °C/20 *мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}): 140—145°, 10, **VIIa**, 71, 88—90, 1,4871, 1,0269; 140—145°, 10, **VIIIa**, 73, 110,5—111,5, 1,4930, 1,0435. **VIIIa** получен также метилированием **VIII** (4 час. кипячение с CH_3OH и несколькими каплями H_2SO_4). Сообщение LXI см. РЖХим. 1956, 78067. Г. Крюкова

22848. О восстановлении α-изопропил-β-изобутилакролеина. Пономарев А. А., Бухаров В. Т., Уч. зап. Саратовск. ун-т, 1956, **43**, 63—66

α-Изопропил-β-*изо*-бутилакролеин (**I**) восстановлен $(изо\text{-}C_3H_7O)_3Al$ (**II**) в 5-метил-2-изопропилгексен-2-ол-1 (**III**). При разложении гидразон **I** (**IV**) по Кижнеру получен 2,3,6-триметилгептен-3 (**V**). Смесь 10 *г* **I**, 12,3 *г* **II** и 100 *мл* абс. *изо*-C_3H_7OH перегоняли со скоростью 4—5 капель/мин. до отрицательной пробы на ацетон, остаток подкислили разб. HCl и извлекли **III** эфиром, выход 29,5%, т. кип. 78—81°/6 *мм*. Р-р 15 *г* **I** и 15 *мл* гидразингидрата в 30 *мл* абс. спирта кипятили 8 час.; выход **IV** 3,1 *г*, т. кип. 102—106°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4853, d_4^{20} 0,9007. К нескольким кусочкам KOH и платинированной глины, нагретым до 200°, прибавляли по каплям 12 *г* **IV**. Получено 3 *г* **V**, кипящего в пределах 142—152°, т. кип. **V** 145—147°, $n^{20}D$ 1,4210, d_4^{20} 0,7437. К. Пузицкий

22849. Метил-1,3,5-гексатриены. Флейшаккер, Вудс (Methyl-1,3,5-hexatrienes. Fleischacker Herman, Woods G. Forrest), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3436—3439 (англ.)

1-метилгексатриен-1,3,5 (**I**) получен наряду с метилциклогексадиеном (**II**) дегидратацией гептадиен-2,4-ола-6 (**III**). Твердый **I** полимеризуется, в расплаве — устойчив. Малеиновый ангидрид (**IV**) присоединяется к **I** в положения 1,4 и 1,6, что доказано превращением аддуктов в бензолтрикарбоновую-1,2,3 (**V**) и бензолтетракарбоновую-1,2,3,4 к-ту (**VI**). Над нагретой Al_2O_3 метилгексатриены циклизуются в **II** за счет внутренней р-ции Дильса-Альдера. **II** также дает аддукт с **IV**. При дегидратации 3-метилгексадиен-1,5-ола-3 (**VII**) образуется 3-метилгексатриен-1,3,5 (**VIII**) и **II**. **VIII** дает аддукт с **IV**. 2-Метилгексатриен-1,3,5 (**IX**) образуется при дегидратации 2-метилгексадиен-1,5-ола-3 (**X**). Аддукт **IX** с **IV** присоединяет 2 моля H_2. 1,5 Моля гексадиен-2,4-аля в 1 *л* абс. эфира при-

бавляют к р-ру 400 *г* CH_3Br. Выделяют **III**, выход 95%, т. кип. 51—52°/7 *мм*, $n^{26}D$ 1,487. 50—60 *г* **III** дегидратируют над Al_2O_3 при 325—350°/20—40 *мм*, выход **I** 40—50%, т. кип. 114—115°/760 *мм*, $n^{28}D$ 1,5239, т. пл. 21—22°. Смесь 0,27 моля **I** и 24 *г* **IV** после выдержки 12 час. перегоняют, выход аддукта (**XI**) 78%, т. кип. 118—121°/1 *мм*. Гидролизом **XI** в щел. среде получают дикарбоновую к-ту $C_{11}H_{14}O_4$, т. пл. 190° (разл.; из эф.). 20 *г* **XI** прибавляют при 220° к 1 *г* 10%-ного Pd/C, нагревают до прекращения выделения H_2, при 20 *мм* отгоняют смесь 1-пропилфталевого и 1-метил-4-этилфталевого ангидридов, выход (неочищ.) 39%, т. пл. 72—75° (из петр. эф.). 8,5 *г* этой смеси окисляют щел. $KMnO_4$, экстракцией эфиром 18 час. получают **V** выход (неочищ.) 6,2 *г*, т. пл. 190°. Или окисленную смесь обрабатывают HNO_3 и $AgNO_3$, соли Ag кипят 12 час. с 100 *мл* C_6H_6 и 48 *г* CH_3J, выход метилового эфира **VI** 0,5 *г*, т. пл. 132—133° (из CH_3OH). **I** нагревают над Al_2O_3 при 500°, получают **II**, выход 74%, т. кип. 108°, $n^{28}D$ 1,474, ε_{259} 3,300. Смесь 0,06 моля **II** и **IV** охлаждают, затем нагревают 1 час, 120°, подщелачивают, промывают эфиром, подкисляют и извлекают эфиром аддукт, выход 42%, т. кип. 133—136°/1 *мм*, $n^{28}D$ 1,504. Из $CH_3COCH{=}CH_2$ и $CH_2{=}CHCH_2MgX$ получают 70% **VII**, т. кип. 137°/760 *мм*, $n^{22}D$ 1,446. 10 *мл* **VII** прибавляют к 20 *г* P_2O_5, при 20 *мм* отгоняют **VIII**, выход ~2 *г*, т. кип. 28°/25 *мм*, $n^{28}D$ 1,492. Гидролизом аддукта **VIII** и **IV** выделяют к-ту $C_{11}H_{14}O_4$, т. пл. 138° (водн. сп.). **VII** над Al_2O_3 при 490—500° дает 56%. **II**, т. кип. 26°/20 *мм*, $n^{28}D$ 1,466. Выход **X** из $CH_2{=}{=}CHCH_2Br$ и $CH_2{=}(CH_3)CHO$ 74%, т. кип. 144—145/°760 *мм*, $n^{26}D$ 1,449. Дегидратацией **X** над P_2O_5 получают **IX**, хроматографируют над Al_2O_3, т. кип. 27°/14 *мм*, $n^{26}D$ 1,491. Аддукт **IX** с **IV**, т. кип. 140—141°/0,1 *мм*. **X** над Al_2O_3 (400—500°) дает 61% **II**, аддукт **II** с **IV**, т. кип. 124—125°/0,8 *мм*, $n^{28}D$ 1,503. Приведены данные УФ-спектров **I**, **VIII**, **IX**. Е. Караулова

22850. Полиеновые соединения. Сообщение 1. Синтез 1,5-арилзамещенных гексатриена-1,3,5. Михайлов Б. М., Тер-Саркисян Г. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 9, 1079—1084

Исследована р-ция между 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-оном-2 (**I**) и литийарилами. Показано, что фениллитий (**II**) и α-нафтиллитий (**III**) присоединяются к **I** в 1,2-положение, флуорениллитий (**IV**) присоединяется к **I** в 1,6-положение. При р-ции между **I** и **II** выделено промежуточное в-во, 3-метил-2,6-дифенилгексадиен-3,5-ол-2 (**V**), при дегидратации которого в различных условиях получено 4 стереоизомера 4-метил-1,5-дифенилгексатриена-1,3,5 (**VI**). К эфирному р-ру (из 16 *г* бромбензола и 1,42 *г* Li) прибавляют (45 мин.) эфирный р-р 17,3 *г* **I**, кипятят 3 часа, разлагают водой, эфирный слой отделяют, к маслу добавляют спирт, отфильтровывают **V**, выход 19 *г*, из маточного р-ра выделяют 2,1 *г* **V**. Выход **V** 86%, т. пл. 68—85° (из сп., бзл., CH_3OH). Р-р 5 *г* **II** в 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 3 *г* безводн. CH_3COONa кипятят 15 час., выливают в воду, получают 4,5 *г* в-ва, т. пл. 143—167°, выход смеси двух изомеров **VI** ~ 100%. При последовательной кристаллизации 1,4 *г* из смеси спирта и C_6H_6. выделено 0,44 *г*, т. пл. 202—203° (из бзл. и лед. CH_3COOH) (вероятно, *транс-транс*-изомер **VI**). Из основного маточного р-ра при разбавлении спиртом выделено 0,47 *г* изомера **VI**, т. пл. 185—186,5° (из лед. CH_3COOH). 23,5 *г* **V**, перегоняют при давлении 14 *мм*, из фракций выделяют 2,5 *г* в-ва с т. пл. 92—92,5° (из CH_3OH) (вероятно, *цис-цис*-изомер **VI**), а также 1,5 *г* изомера **VI** с т. пл. 92—92,5° растворяют в 2,5 *мл* CH_3COOH в присутствии 0,3 *г* безводн. CH_3COONa, кипятят 15 час., выливают в воду, выход 0,43 *г*, кристаллизуют из смеси спирта с C_6H_6, затем из лед. CH_3COOH получают изомеры **VI** с т. пл. 196—200° и с т. пл. 181—185°. Такое же превращение происходит при нагревании изомера с т. пл. 92,5° (4 часа, 150—155°). К эфирному р-ру **III** (из 19 *г* α-бромнафталина и 1,28 *г* Li) прибавляют эфирный р-р **I** (40 мин.), кипятят 4 часа, разлагают водой, выделяют 0,1 *г* перилена, т. пл. 272—275°; остаток дегидратируют $(CH_3CO)_2O$, выход 4-метил-1-фенил-5-(α-нафтил)-гексатриена-1,3,5 12%, т. пл. 230—231° (этилацетат и смесь C_6H_6 со сп.). К эфирному р-ру **IV** (из 12,8 *г* флуорена (**VII**) и **II**) прибавляют за 45 мин. эфирный р-р 13 *г* **I**, кипятят 2 часа, разлагают водой, эфирный р-р отделяют, добавляют CH_3OH, отфильтровывают 3-метил-6-фенил-6-флуоренилгексен-3-он-2 (**VIII**), выход 43%, т. пл. 102—103° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 153—155°. После отгонки р-рителя выделяют 3,1 *г* **VII**, 0,65 *г* дифлуоренилэтана, т. пл. 242—243°, и неизвестный углеводород, т. пл. 143—156°. 5 *г* **VIII** растворяют в 30 *мл* сухого $CHCl_3$, озонируют (11 час.) и после обычной обработки выделяют 0,5 *г* CH_3COOH, из нейтр. продуктов получены 2,4-ДНФГ 3-фенил-3-флуоренилпропионового альдегида, т. пл. 225—227° (из лед. CH_3COOH), и 2,4-ДНФГ флуоренона.

И. Мильштейн

22851. Синтез высших α, α, α, ω -тетрахлоралканов и 1,1,1-трихлоралканов. Несмеянов А. Н., Карапетян Ш. А., Фрейдлина Р. Х., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 4, 791—793

Синтезированы высшие α, α, α, ω -тетрахлоралканы и 1,1,1-трихлоралканы теломеризацией C_2H_4 с CCl_4 и $CHCl_3$ при 90° и 100—150 *ат* в присутствии азодинитрила изомасляной к-ты; изучено влияние относительной конц-ии C_2H_4 (ОКЭ) и давления на состав продуктов р-ции. В принятых условиях синтеза реакционная смесь была гомогенна. При р-ции с CCl_4 с повышением ОКЭ от 1,6 до 40 молей на 1 моль CCl_4 содержание тетрахлоралканов C_5 и C_7 в продукте р-ции от 64 и 20% соответственно уменьшается до 3%, а содержание тетрахлоралканов $C > 7$ увеличивается с 7 до 94%. Повышение давления от 100 до 200 *ат* также вызывает падение выхода низших и повышение выхода высших трихлоралканов. При давлениях ниже 100 *ат* изменение ОКЭ почти не влияет на состав продукта р-ции. Из смеси трихлоралканов выделены 1,1,1-трихлортридекан, т. кип. 103—108°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4649, d_4^{20} 1,0339, 1,1,1-трихлорпентадекан, т. кип. 123—125°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4658, d_4^{20} 1,0142, и 1,1,1-трихлоргептадекан, т. кип. 138—143°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4663, d_4^{20} 0,9992. К. Пузицкий

22852. Очистка и абсолютирование изобутилового спирта. Бакова М. И., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, **2**, 16—21.

Абсолютный изобутиловый спирт получают кипячением в течение 8 час. продажного спирта (500 *г*) с CaO (100 *г*) с последующим фракционированием. Константы продукта: содержание $(H_3C)_2CHCH_2OH$ 98—99%, т. кип. 107,5—107,9°, $n^{20}D$ 1,3957—1,3958, d_4^{20} 0,8018—0,8022. Абсолютирование магнием к успеху не привело. В. Смит

22853. Синтез высших жирных спиртов из CO и H_2. Башкиров А. Н., Каган Ю. Б., Звездкина Л. И., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 3, 525—527

Каталитич. гидрирование CO проводилось с различным образом промотированными железными катализаторами (К) при 150—170°. Выход жидких продуктов 160—170 *мл/м*³ исходного газа ($CO + 2H_2$). Фракция катализата, т. кип. 105—200°, почти на 100% состоит из О-содержащих соединений. Доля спиртов в них 75—80%, карбонильных соединений (преимущественно альдегидов) 5—10%. Производительность К 1,1 *л* жидких продуктов на 1 *л* К в сутки, что соответ-

ствует полному превращению CO при объемной скорости 300 час$^{-1}$. Состав жидких продуктов зависит от условий синтеза и состава К; при $CO:H_2 = 1:2$ получено CH_3OH 10% от общего кол-ва спиртов, спиртов C_2, C_3 и C_4 ~50%, $> C_4$ 40%. Из жидких продуктов выделены и идентифицированы $C_nH_{2n+1}OH$ нормального строения, в которых $n = 1—10$.

Г. Крюкова

22854. Каталитическое превращение *н*-бутилового спирта под давлением. II. Болотов Б. А., Смирнова Л. К., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 6, 1662—1665

Изучены условия превращения *н*-C_4H_9OH (**I**) под давлением над медным катализатором (№ 1), активированным Th_2O_3 и восстановленным H_2 при 285—300° (К) (РЖХим, 1955, 28816; Болотов Б. А., Долгов Б. М., авторская заявка, 1950, 92622). Установлено, что при 1 *ат* и 325—350° **I** количественно превращается в дипропилкетон, а при 340—360° под давлением ⩽ 15 *ат* в *н*-гептан (**II**) (выход 40—45%). В составе высших углеводородов установлено значительное кол-во 3-метилгептана. Повышение давления с 15 до 80 *ат* резко снижает выход **II** и усиливает побочные р-ции: образование пропана, по-видимому, за счет крекинга C_3H_7CHO (**III**) (**III** → $C_3H_8 + CO$), и гидрирование **III** до бутана; присутствие в продуктах р-ции небольшого кол-ва воды (9%) и высокое содержание CO_2 (30%) объясняется протеканием на К р-ции: $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$. Повышение т-ры до 410° снижает гидрирующую активность К, и выход предельных углеводородов резко падает. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 11623.

Г. Крюкова

22855. Аллильная перегруппировка в ряду замещенных полигалоидированных аллиловых спиртов. Захаркин Л. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 3, 313—321

Изучалась возможность аллильной анионотропной перегруппировки (ААП) соединений типа $RR'C(OH)CH = CX_2$ (**I**) и $RR'C(OH) = CHX$ (**II**), где X=Cl или Br. ААП идет легко, если R = арил, а R' = H, причем **I** превращаются в RCH=CHCOOH, а **II** дают RCH = CXCHO (**III**), У $C_6H_5CH(OH)CCl=CCl_2$ ААП (с образованием α-хлоркоричной к-ты (**IV**)) идет труднее, чем у **I** (R = C_6H_5, R' = H, X = Cl). **I** (R= C_6H_5, R' = CH_3, X = Cl **Ia**, а также **II** (R = C_6H_5, R' = CH_3, X = Br) (**IIa**) при попытках провести ААП отщепляют воду. Наличие отрицательного заместителя у **I** препятствует ААП, даже если при перемещении двойной связи возможно образование сопряженной системы. Так, из CCl_2=$CHCH(OC_2H_5)CN$ (**V**) в кислой среде получают не фумаровую к-ту, а $CCl_2 = CHCH(OC_2H_5)COOH$ (**VI**). **V** под действием $(C_2H_5)_3N$ претерпевает прототропную аллильную перегруппировку с образованием $CHCl_2CH$=$C(OC_2H_5)CN$ (**VII**), который при нагревании с HCl (к-той) отщепляет HCN и образует CHCl=CHCOOH (**VIII**). **II** (R = R' = C_6H_5, x = Br) (**IIб**) в среде CH_3COOH при действии HCl (к-ты) заменяет гидроксил на Cl, образуя $(C_6H_5)_2CClCHBr$=CHBr (**IX**), а при действии HBr дает $(C_6H_5)_2CBrCHBr$=CHBr (**X**). При взаимодействии **IIб**, **IX** или **X** и 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NHNH_2$ в спирт. р-ре в присутствии H_2SO_4 получают $(C_6H_5)_2C$=CBrCH=NN-$HC_6H_3(NO_2)_2$-2,4 (**XI**), а при нагревании **IX** или **X** в 90%-ной CH_3COOH, или при действии на **IIб** H_2SO_4 или $HClO_4$ в уксуснокислом р-ре происходит циклизация с образованием 1,2-дибром-3-фенилиндена (**XII**). Из Cl_2C=CH_2 и CH_3COCl получают CCl_2=$CHCOCH_3$ (**XIII**), т. кип. 173—174°/8 *мм*, т. пл. 66—67° (из петр. эф.). **XIII** при состоянии выделяет HCl и образует соединение $C_8H_6Cl_2O_2$. Из 28 *г* **XIII** и CH_3MgJ (32 *г* CH_3J, 5,6 *г* Mg в 70 *мл* эфира) получают **I** (R=R' = CH_3, X = Cl), выход 78%, т. кип. 60—61°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4780, d_4^{20} 1,1220. При стоянии в водно-спирт. р-ре в присутствии H_2SO_4 ОН превращается в 1,1-дихлор-3-метилбутадиен-1,3, т. кип. 34—35°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5030. Из 15 *г* Cl_2C=CHCHO (**XIV**) в 30 *мл* эфира и *н*-C_4H_9MgBr (22 *г* C_4H_9Br, 3,6 *г* Mg в 50 *мл* эфира) получено 17,8 *г* **I** (R = н-C_4H_9, R' = H, X = Cl), т. кип. 103—104°/8 *мм* $n^{20}D$ 1,4791, d_4^{20} 1,1431, который при нагревании с 10%-ной H_2SO_4 не изменяется. Из 37,5 *г* **XIV** в 120 *мл* ацетона действием 25 *г* CrO_3, 40 *г* H_2SO_4 и 90 *мл* воды получена Cl_2C=CHCOOH (**XV**), выход 59%, т. пл. 76—77°. К 8,5 *г* хлорангидрида **XV** (т. кип. 143—144°) и 12 *г* C_6H_5Cl прибавляют при перемешивании 7 *г* $AlCl_3$, нагревают 20 мин. при 70—80° и получают 10,1 *г* *п*-ClC_6H_4COCH=CCl_2 (**XVI**), т. кип. 168—169°/8 *мм*, т. пл. 51—52° (из петр. эф.). Из 10 *г* **XVI** и 12 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ в 60 *мл* *изо*-C_3H_7OH получают 8,1 *г* *п*-$ClC_6H_4CH(OH)CH$=CCl_2, т. кип. 142—143°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5730, d_4^{20} 1,3999, который при нагревании 1 час в CH_3COOH, содержащей HCl (к-ту), превращается в *п*-хлоркоричную к-ту с выходом 92%. Из 13 *г* **XIII** в 15 *мл* эфира и C_6H_5 Mg Br (17 *г* C_6H_5Br, 2,7 *г* Mg в 40 *мл* эф.) получают **Ia**, выход 72%, т. кип. 106—107°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5574, d_4^{20} 1,2567, который при стоянии в р-ре CH_3COOH, в присутствии H_2SO_4 превращается в CH_2=$C(C_6H_5)CH$=CCl_2, выход 92%, т. кип. 86—87°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5829, d_4^{20} 1,2048. Последний при 130—150° выделяет HCl с образованием соединения $C_{20}H_{15}Cl_3$, т. кип. 208—210°/2 *мм*, т. пл. 132—133° (из петр. эф.-бзл.). Из 62 *г* Cl_2C=$CHCH(OC_2H_5)Cl$ и 40 *г* CuCN (130—160°, 4 часа) получают 51 *г* **V**, т. кип. 84—85°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4642, d_4^{20} 1,2160. Аналогично получен CCl_2=$CHCH(OC_4H_9)CN$ (**XVII**), т. кип. 102—103°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4635, d_4^{20} 1,1443. При кипячении 10 час. 20 *г* **V**, 60 *мл* CH_3COOH, 30 *мл* HCl и 30 *мл* воды образуется 20 *г* **VI**, т. кип. 114—115°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4899, d_4^{20} 1,3445. Из 20 *г* **V** с несколькими каплями $(C_2H_5)_3N$ получают 19 *г* **VII**, т. кип. 86°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4797, d_4^{20} 1,2074. Аналогично из **XVII** получен $CHCl_2CH = C(OC_4H_9)CN$, т. кип. 96—97°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4760, d_4^{20} 1,1347. Из 28 *г* **VII** в 150 *мл* воды и 5 *мл* HCl при нагревании 3 часа образуется 12,2 *г* **VIII**. Бромированием метилэтилэтинилкарбинола в CCl_4 (35—40°, при освещении) получают **II** (R = C_2H_5, R' = CH_3, X = Br), т. кип. 98—99°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5380, d_4^{20} 1,7417, который при нагревании в р-ре CH_3COOH в присутствии HCl превращается в 1,2-дибром-3-метилпентадиен-1,3, выход 9,8 *г*, т. кип. 88—89°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5641, d_4^{20} 1,6863. **II** (R = *н*-C_3H_7, R' = H, X = Br), т. кип. 78—79°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5380, d_4^{20} 1,7414, и $CH_2(CH_2)_4C(OC)CBr = CHBr$, т. кип. 128—129°/5 *мм*, т. пл. 73—74° (из водн. сп.), не претерпевают ААП. При присоединении 16 *г* Br_2 к 17 *г* α-ацетоксифенилпропина в р-ре CCl_4 получают 28 *г* $C_6H_5CH(OCOCH_3)CBr$=CHBr, т. кип. 139—140°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5752, d_4^{20} 1,6705, который при действии HCl в CH_3COOH превращается в **III** (R = C_6H_5, X = Br), выход 92%, т. пл. 70—71° (из сп.); оксим, т. пл. 135—136°. Аналогично **II** (R = C_6H_5, R' = H, X = Cl), т. кип. 105—106°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5733, d_4^{20} 1,3238 превращается в **III** (R = C_6H_5, X = Cl), т. кип. 132—133°/9 *мм*; оксим, т. пл. 158—159. **IIа** (т. кип. 134—135°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,6061, d_4^{20} 1,7217) в этих условиях не образует соответствующего альдегида. Бромированием 5 *г* дифенилэтинилкарбинола в 40 *мл* CCl_4 при 50—60° и освещении получено 8 *г* **IIб**, т. пл. 112—113° (из бзл.-петр. эф.). Из **IIб** получены: **XI**, т. пл. 245—246° (из CH_3COOH), **IX**, т. пл. 137—138° (из CH_3COOH), и **X**, т. пл. 152—153° (из CH_3COOH). Из 5 *г* **IIб** в 20 *мл* CH_3COOH с несколькими каплями 70%-ной $HClO_4$ при 105—110° через несколько минут

получают 3,2 *г* **XII**, т. пл. 82—83° (из сп.), строение которого доказано окислением в *о*-карбоксибензофенон. Восстановление 15 *г* $Cl_2C{=}CClCOC_6H_5$ действием 16 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ в 50 *мл* *изо*-C_3H_7OH- $Cl_2C{=}CCl(OH)\cdot C_6H_5$ приводит к 13,2 *г* **Ia**, т. кип. 112—113°/1,5 *мм* $n^{20}D$ 1,5820, d_4^{20} 1,4225, который при нагревании 25 час. в р-ре CH_3COOH в присутствии HCl образует **IV** с выходом 75%. С. Иоффе

22856. Реакция диалкилсульфитов с йодистым натрием в ацетоне. Фостер, Ханкок, Оверенд, Робб (The reaction of dialkyl sulphites with sodium iodide in acetone. Foster A. B., Hancock E. B., Overend W. G., Robb J. C.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2589—2592 (англ.)

Синтезирован ряд R′OSOOR″ (**I**) и исследована р-ция их с NaJ в $(CH_3)_2CO$ (**II**). В отличие от $R'OSO_2OR''$ (**III**), которые в этих условиях образуют R′J и $NaOSO_2OR''$ (**IV**) **I** дают **II**·$NaHSO_3$ (**V**). Механизм р-ции для **I** (R′ = R″CH_3) : J^- + + CH_3—$OSOOCH_3$ → CH_3J + (CH_3OSOO^-) (быстро), (CH_3OSOO^-) + H_2O→CH_3OH + $(HOSOO^-)$ и $(HOSOO^-)$ + + Na^+ + **II** → **V** (медленнее). К 0,1 моля **III** в 10 *мл* **II** прибавляют 0,01 моля NaJ в 10 *мл* **II**. Осаждается **IV** (перечислены R″, выход в %): CH_3, 93; C_2H_5, 83, *изо*-C_3H_7, 42. К 0,42 *г* **III** (R′ = R″ = CH_3) в 5 *мл* р-рителя прибавляют р-р 0,5 *г* NaJ в 5 *мл* того же р-рителя. Получают **IV** (перечислены р-ритель, выход **IV** (R″ = CH_3) в %) : $CH_3COC_2H_5$, 100; $CH_3COCH_2COCH_3$, 89; $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$, 89. Взаимодействием CH_3OSOCl и соответствующего ROH синтезированы **I** (перечислены R, выход %, т. кип.°/*мм*, $[\alpha]D$ (в $CHCl_3$), n^tD): C_3H_7 (**VI**), 48, 48—52/17, —, 1,4122 (20°); циклопентил (**VII**), 4497—100/15, —, 1,4600 (20°); циклогексил (**VIII**), 63, 105—110/17, —, 1,4630 (16°); (—)-ментил, (**IX**), 64, 86—88/0,2, —45,4°, 1,4630 (20°); 1 : 2—5 : 6-ди-*о*-изопропилиден-D-глюкофуранозил-3, (**X**), 65, 122—130/0,01, —58,6, 1,4621 (20°); 1 : 2 — 3 : 4-D-*о*-изопропилиден-D-галактозил-6, (**XI**), 48,132—138/0,05, —58,6° 1,4653 (20°). 0,01 моля NaJ в 10 *мл* **II** прибавляют к 0,01 моля **I** в 10 *мл* **II**. Кипятят 3 часа, осаждают **V**; перечислены R′ = R″, выход **V** в %: CH_3, 75; C_2H_5, 12; C_3H_7, 0,73; $CH_2C_6H_5$, 71; **VI**, 55; **VII**, 62; **VIII**, 62; **IX**, 60; **X**, 58; XI, 62. При хранении **I** и **III** разлагаются с выделением кислых продуктов и SO_2. Е. Караулова

22857. Получение чистых углеводородов при помощи гидрирования над сернистым вольфрамом. II. Гидрирование альдегидов. Ланда, Мостецки (Příprava čistých uhlovodíků hydrogenací na sirníku wolframičitém. II. Hydrogenace aldehydů. Landa Stanislav, Mostecký Jiři), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 565—568 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 5, 1177—1181 (нем.; рез. русск.)

При гидрировании альдегидов над WS_2 при 320—330° образуются углеводороды с длиной цепи, соответствующей исходному альдегиду, и углеводороды с двойным числом атомов C, возникающие из альдолей, образующихся в условиях гидрирования. При нагревании пропаналя (**I**) и гептаналя (**II**) до 280—300°, 30 мин., альдолизация идет соответственно на 58 и 55% (по кол-ву неизмененных **I** и **II**). Присутствие WS_2 не оказывает влияния на альдольное уплотнение. При нагревании *н*-бутаналя (**III**) до 320—330° в атмосфере N_2 не происходит отщепления CO. Гидрированием (45 мин.) 100 *г* **I** над 30 *г* WS_2 при 325 ± 5° и начальном давл. 117 *ат*/10° получены пропан, выход 23,5%, 2-метилпентан, выход 17,7%. Аналогично а) из 150 *г* **III** (30 *г* WS_2, начальное давл. 120 *ат*/10°) получены бутан (**IV**), выход 34,8%, 3-метилгептан, выход 24,7%; б) 50 *г* **III** (20 *г* WS_2) дали 29,8% **IV**. Гидрированием (30 мин.) 85 *г* **II** (40 *г* WS_2, 320°, начальное давл. 120 *ат*/на холоду) получены *н*-гептан (**V**), выход 37,5%, 6-метилтридекан, выход 27,6%, т. кип. 145,3°/37 *мм*, $n^{20}D$ 1,4296, d_4^{20} 0,7641. Из 60 *г* диэтилацеталя *н*-гептаналя (10 *г* WS_2, 320°, 30 мин., начальное давл. 120 *ат*/10°) получен **V**, выход 30,4%. 92 *г* C_6H_5CHO (20 *г* WS_2, 320°, 30 мин., начальное давл. 100 *ат*/15°) дали толуол, выход 25,2%, и 1,2-дифенилэтан, выход 58,4%. Приготовление катализатора WS_2 5058 см. сообщение I РЖХим, 1955, 45783. Karel Hejno

22858. О хлорировании ацетона. Получение 1,1,3-трихлорацетона. Полячкова, Баньковская (O chlorowaniu acetonu. Otrzymywanie 1,1,3-trójchloroacetonu. Polaczkowa Wanda, Bańkowska Zofia), Roczn. chem., 1956, **30**, № 1, 119—131 (польск.; рез. англ.)

С целью получения чистого 1,1,3-трихлорацетона (**I**) исследовались продукты хлорирования ацетона. По методу Арндта — Айстерна (Органич. реакции, Изд-во ин. лит., 1948, т. I, 53) получены хлорацетон, **I**, 1,1,1,3-тетрахлорацетон (**II**), 1-хлор-3-бромацетон и 1,1-дихлор-3-бромацетон (**III**). Из 1,3-дихлоргидрина глицерина окислением посредством $Na_2Cr_2O_7$ получен 1,3-дихлорацетон (**IV**). Кетонным расщеплением α,α-дихлорацетоуксусного эфира приготовлен 1,1-дихлорацетон (**V**). Хлорированием флороглюцина получен 1,1,3,3-тетрахлорацетон (**VI**). Все хлорацетоны характеризованы кристаллич. производными (гидратами, семикарбазонами). Для характеристики **I**, **II** и **III** больше всего подходит метод сочетания с $C_6H_5N_2Cl$. Вопреки литературным данным (Favrel G., Bull. Soc. chim. France, 1934, 981) фенилазопроизводное **I** имеет т. пл. 129—131°. Установлено присутствие малых кол-в **I** в фракции с т. кип. 111—172,5°, продуктов, полученных хлорированием ацетона. **I** чрезвычайно трудно выделить из этой фракции из-за присутствия **II**, **V** и **VI** с близкими т-рами кипения. Лучший результат по выходу **I** и легкости выделения дает хлорирование **V** в присутствии 25 мол. % избытка конц. CH_3COOH при 75—80°. Во избежание возникновения затрудняющих выделение **I** близкокипящих **II** и **VI** в течение 3 час. вводят только 67% Cl_2, теоретически необходимого для получения. **I**. Основной продукт экстрагируют из сырой смеси водой, образующиеся гидраты после очистки разлагают, получают **I**, выход 30—34%, т. кип. 82—84°/27 *мм*. Чистоту **I** определяют по т-ре плавления фенилазопроизводного. S. Chudzyński

22859. Бромирование оксиметиленкетонов в виде их медных солей. Гарг, Сингх, Бокадия (A note on bromination of oxymethylene ketones through their copper salts. Garg H. G., Singh Y., Bokadia M. M.), J. Indian Chem. Sic., 1956, **33**, № 5, 353—354 (англ.)

Бромирование оксиметиленметил-*н*-амилкетона (**I**), оксиметиленацетофенона (**II**) и *d*-оксиметиленкамфоры (**III**) в виде их комплексных Cu-солей в среде инертных р-рителей по сравнению с другими методами дает лучшие выходы более чистых продуктов. Встряхиванием 4 *г* **I** с насыщ. водн. $(CH_3COO)_2Cu$ получают Cu-соль **I**, т. пл. 130°; к суспензии ее в сухом эфире постепенно прибавляют при непрерывном встряхивании и охлаждении эфир. р-р 2 молей Br_2, из фильтрата отгоняют эфир, кристаллизацией, из петр. эфира получают 1 *г* бромпроизводного (БП) **I**, т. пл. 69°. Бромированием Cu-солей **II** (5 *г*) и **III** (2,5 *г*; т. пл. 160°) в сухом CCl_4 получены соответственно БП **II** (3 *г*), т. пл. 106° (из CH_3COOH), и БП **III** (2,5 *г*), т. пл. 43° (из сп.). О. Черноцов

22860. Моно-2,4-динитрофенилгидразоны диацетила и глиоксаля. Рейх, Хефл (The mono-2,4-dinitrophenylhydrazones of diacetyl and glyoxal. Reich Hans, Hefle Louis, Jr), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 708 (англ.)

Монодинитрофенилгидразон (МНФГ) диацетила (I — диацетил) получен прибавлением 58,8 *мг* I в 6 *мл* 2 н. HCl к 67,6 *мг* 2,4-динитрофенилгидразина (II) в 16,9 *мл* 2 н. HCl, выход 89,5 *мг*, т. пл. 176—177° (из хлф.+ сп.); или 98 *мг* I в 5 *мл* спирта прибавляют к 113 *мг* II в 68 *мл* $CHCl_3$ + 11,3 *мл* лед. CH_3COOH, через ~12 час. р-р промывают, высушивают и выпаривают, очищают на нейтр. Al_2O_3 (вымывают смесью $C_6H_{14} + C_6H_6$; 1 : 1) или кипятят 2 часа 113 *мл* II, 0,1 *мл* I и 15 *мл* спирта, очищают по предыдущему, выход 79 *мг*. После размешивания 2 часа 200 *мг* II, 25 *мл* спирта и 1 *мл* глиоксаля (III) выдерживают ~12 час. в холодильнике, фильтруют, добавляют 25 *мл* воды, осадок промывают 40%-ным водн. спиртом, выход МНФГ III 113 *мг*, т. пл. 190° (очищен осаждением несколькими каплями конц. HCl из спирт. р-ра). Приведены УФ- и ИК-спектры МНФГ I и МНФГ III.

В. Скородумов

22861. Синтез и щелочной гидролиз β,γ-дибромкетона: 3,4-дибром-1-фенил-2-бензил-2,3-диметилбутанона-1. Смит, Холум (Synthesis and alkaline hydrolysis of a β,γ-dibromo ketone: 3,4-dibromo-1-phenyl-2-benzyl-2,3-dimethyl-1-butanone. Smith Lee Irvin, Holum John R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3417—3421 (англ.)

Полученный по методу (J. Cologne J. Chambion, Bull. Soc. chim., 1947, 1001) 1-фенил-2,3-диметилбутен-3-он-1 (I) с примесью α,β-диметилкротонофенона при конденсации с бромистым бензилом (II) дает 1-фенил-2-бензил-2,3-диметилбутен-3-он-1 (III), который при бромировании образует 3,4-дибром-1-фенил-2-бензил-2,3-диметилбутанон-1 (IV). IV при щел. гидролизе переходит в полукеталь $CH_3C{=}CHOC(OH)(C_6H_5)C(CH_3)CH_2C_6H_5$ (V), который в р-ре существует в таутомерной форме в виде соединения $CH_3CH(CHO)$-$C(CH_3)(CH_2C_6H_5)COC_6H_6$ (VI). Авторы придают V строение на основании следующих его свойств: в УФ-спектре отсутствует полоса, характерная для бензоила; в ИК-спектре нет полос, характерных для карбонила и есть полосы 839, 1663, 2965, 3020 и 3050 *см*$^{-1}$, характерные для двойной связи, и 3355 *см*$^{-1}$, характерная для гидроксила; в р-ре V дает 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ) с т. пл. 172,5—174,5°, а с осмиевой к-той образуется в-во, которое после окисления HJO_4 дает α-бензилпропиофенон (VII). Предложен механизм превращения IV → V. I получен с выходом 51,7%, т. кип. 80—95°/0,6—1,3 *мм*, 133—134°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,5352; УФ-спектр: 248 и 276 *mμ* (k = 10 800 и 2680). Смесь 0,05 моля I, 150 *мл* C_6H_6, 40 *мл* 1,33 н. *трет*-C_4H_9OK и 0,0625 моля II кипятят 3,5 часа, фильтрат промывают водой до нейтр. р-ции и получают III, выход 48%, т. кип. 90—135°/0,02 *мм*, т. пл. 65—65,5° (из 50%-ного сп.). Озонирование III при —70° в этилацетате и кипячение озонида в водн. CH_3COOH с Zn-пылью приводит к α-метил-α-бензилбензоилацетону (VIII) выход 48%, т. пл. 104,5—105,5°. α-метилбензоилацетон (IX) (см. Weygang C., Forkel H., Ber., 1928, **61**, 687) получен с выходом 80%, т. кип. 106—118°, $n^{30}D$ 1,5324. VIII для сравнения получен кипячением (80 мин.) 0,034 моля II с 75 *мл* ацетона и с постоявшей ночь смесью 0,52 *г* Na, 50 *мл* эфира и 0,22 моля IX, после удаления ацетона смесь разложена водой, в-во извлечено эфиром и промыто водой, выход 30%. Смесь $7{,}56 \cdot 10^{-3}$ моля Br, $7{,}56 \cdot 10^{-3}$ моля III и 65 *мл* CCl_4 оставляют на сутки, CCl_4 удаляют, получают 3,15 *г* IV, который после хроматографии на гипсе имеет т. пл. 99—100,5° (из петр. эф.). При р-ции с KJ IV выделяет J_2 и дает III с выходом 84%. Смесь $1{,}43 \cdot 10^{-3}$ моля IV, 20 *мл* чистого диоксана и 3 *мл* 10%-ного NaOH кипятят 18 час., упаривают в вакууме, разбавляют эфиром и промывают водой; после удаления эфира из остатка CH_3OH выделяют V, выход 48%, т. пл. 166—170° (из эф.-ацетона), при 156° V переходит в капельки. Смесь осмиевой к-ты ($4{,}1 \cdot 10^{-3}$ моля), $3{,}72 \cdot 10^{-3}$ моля V, 30 *мл* диоксана и 1 *мл* пиридина оставляют на два дня, кипятят 1 час с р-ром 15 *г* Na_2SO_3 в 165 *мл* воды, фильтрат упаривают, извлеченное $CHCl_3$, C_6H_6 и эфиром в-во растворяют в 20 *мл* диоксана и оставляют на 12 час. при 0° с 0,5 *мл* пиридина и $2{,}54 \cdot 10^{-3}$ моля HJO_4 в 10 *мл* воды; после удаления диоксана в-во извлекают $CHCl_3$ и промывают водой, получают 668 *мг* VII, ДНФ, т. пл. 132,5—134° (из эф.-CH_3OH). Даны УФ-спектры III, IV, V; ДНФ VI, VII и VIII и ИК-спектры III и V.

И. Котляревский

22862. Синтезы некоторых замещенных лимонных кислот. Хабихт, Шнебергер (Synthese einiger substituierter Citronensäuren. Habicht E., Schneeberger P.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 5, 1316—1319 (нем.)

Эфиры замещ. лимонных к-т $C_2H_5OOCCH(R)C(OH)$-$(COOC_2H_5)CH(R')COOC_2H_5$ (I) получены конденсацией эфиров α-оксалилкарбоновых к-т (II) с эфирами α-бромзамещ. жирных к-т (III) по Реформатскому. I омыляются спирт. р-ром KOH в свободные к-ты, которые выделяют и очищают в виде кристаллич. средних Na-солей. К 104,5 *г* Zn в 1 *л* C_6H_6 прибавляют при кипении смесь II и III (по 1,6 моля) в 150 *мл* этилацетата и 350 *мл* C_6H_6. После растворения Zn кипятят 1 час, через 12 час. разлагают водой и 12,5% винной к-той. От органич. слоя отгоняют в глубоком вакууме р-ритель и исходные II и III, остаток растворяют в эфире, вытяжку отмывают от II 2 н. NaOH, нейтрализуют, высушивают и перегонкой в глубоком вакууме выделяют I. Получены I (перечисляются R, R', выход в %, т. кип. °С/*мм*, выход Na-солей в % на эфир I): CH_3, H, 3,4, 94—100/0,005, 57; CH_3, CH_3, 6,4, 102—107/0,01, 63; C_2H_5, H, 11,6, 107—111/0,005, 55; *н*-C_3H_7, H, 13,4, 111—116/0,003, 55; *н*-C_6H_{13}, H, 5,7, 132—137/0,01, 33; $C_6H_5CH_2$, H, 3,4, 170—173/0,01, 32.

А. Курсанова

22863. Двуосновные жирные кислоты. Сообщение II. Синтез октадиен-1,7-дикарбоновой-2,7 кислоты. Оути (脂肪旋二鹽基性酸類の研究．第 2 報．1,7-Octadiene — 2,7 — dicarboxylic acidの合成·大內四郎），藥學雜誌，Якугаку, дзасси J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 9, 980—983 (япон.; рез. англ.)

Смесь C_2H_5ONa (из 840 *г* спирта и 46 *г* Na), 182 *г* $C_2H_5COO(CH_2)_6COOC_2H_5$ и 280 *г* $(COOC_2H_5)_2$ нагревают до прояснения р-ра, упаривают, обрабатывают 400 *мл* 33%-ной CH_3COOH, 200 *мл* конц. HCl и 200 *г* льда, извлекают эфиром. Экстракт промывают 5%-ной Na_2CO_3 и водой, получают $(CH_2CH_2CH(COOC_2H_5)COCOOC_2H_5)_2$ (I); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 165°. I нагревают (200°—210°) и получают 71 *г* $CH(COOC_2H_5)_2$-$(CH_2)_5COOC_2H_5$ (II), т. кип. 167—170°/5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4390, d_{24} 1,04087, и 96 *г* $[CH_2CH_2CH(COOC_2H_5)_2]_2$ (III), т. кип. 200—202°/5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4428, d_{24} 1,0773. Смесь 0,32 *г* мочевины в 3 *мл* спирта и I *г* III обрабатывают 0,12 *г* Na в 3 *мл* спирта и нагревают 30 мин., упаривают, остаток в воде подкисляют HCl. Осадок промывают водой и спиртом и получают 1,4-дибарбитурилбутан, т. пл. 320° (разл.). Смесь 80 *г* III и 80 *г* KOH в 1 *л* CH_3OH нагревают 7 час., упаривают, остаток в воде подкисляют HCl, высаливают NaCl, экстрагируют эфиром 48 *г* $(CH_2CH_2CH(COOH)_2$ (IV) т. пл. 152°. Обработка смеси 10,1 *г* IV в 20 *мл* воды с 11,2 *г* $(C_2H_5)_2NH$ холодным р-ром 10,1 *г* IV в 20 *мл* воды и 15,5 *г* 30%-ного CH_2O дает 6 *г* $[(C_2H_5)_2NCH_2C(COOH)_2(CH_2)_2]_2$ (V). V в 50 *мл* воды нагревают до прекращения выделения CO_2, подкисляют HCl, осадок промывают водой,

выделяют 32% $[CH_2 = C(COOH)(CH_2)_2]_2$ (IV), т. пл. 169—170° (из CH_3OH-воды; 1 : 1). 0,4 *г* VI в 30 *мл* 0,5 н. NaOH и 57 *г* 3%-ного NaHg нагревают 4 часа, фильтрат подкисляют HCl, выделяют 0,4 *г* $[COOHCH(CH_3)(CH_2)_2]_2$ (VII). Смесь C_2H_5ONa (из 0,2 *г* Na) в 5 *мл* эфира с 1,2 *г* $CH_3CH(CN)COOC_2H_5$ и 1 *г* $(CH_2CH_2Br)_2$ в 5 *мл* эфира размешивают 1 час, нагревают 30 мин., разбавляют водой, извлекают эфиром 1,4 *г* $[C_2H_5OOCC(CH_3)(CN)(CH_2)_2]_2$ (VIII). 1,7 *г* KOH в 5 *мл* 50%-ного спирта и 1,4 *г* VIII нагревают до исчезновения запаха NH_3, упаривают, добавляют 5 *мл* воды, подкисляют HCl, эфиром извлекают 1,2 *г* в-ва, которое нагревают (170—180°) до прекращения выделения CO_2, осаждают эфиром-лигроином, получают VII, т. пл. 137° (из лед. CH_3COOH). Р-р 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 в 7 *мл* CH_3OH и 2 *г* VI нагревают 15 мин., добавляют воду, извлекают эфиром. Экстракт промывают 5%-ным Na_2CO_3, упаривают, получают 1,5 *г* $[CH_2=C(COOCH_3)(CH_2)_2]_2$, т. пл. 32—33°; подкисление промывных вод дает 0,7 *г* $CH_2=C(COOCH_3)(CH_2)_4$-$C(COOH)=CH_2$, т. пл. 59—60°. 25 *г* KOH в 300 *мл* CH_3OH и 30 *г* II кипятят 10 час., осадок промывают спиртом и эфиром, разбавляют водой, подкисляют HCl, экстрагируют эфиром 3,7 *г* трикарбоновой к-ты (IX), т. пл. 96—97°. Смесь IX в 20 *мл* воды обрабатывают 1,3 *г* $(C_2H_5)_2NH$ и 1,3 *г* охлажд. 30%-ного CH_2O, нагревают до прекращения выделения CO_2, подкисляют HCl, получают 1,7 *г* $CH_2=C(COOH)(CH_2)_4CH_2COOH$ (X), т. пл. 129°. 1,7 *г* X в 150 *мл* 0,5 н. NaOH с 115 *г* 3%-ного NaHg нагревают 8 час., подкисляют HCl, осадок промывают водой, получают 1,6 *г* $HOOC(CH_2)_4$-$CH\cdot(CH_3)COOH$, т. пл. 86—87° (из петр. эф.)

Chem. Abstrs, 1955, 49, 10854. K. Kitsuta

22864. О предполагаемом синтезе кароновой кислоты. Скарпати (Su di una presunto sintesi dell'acido caronico. Scarpati Maria Luisa), An. chimica, 1955, **45**, № 12, 1072—1080 (итал.)

Попытка синтеза кароновой к-ты (I) из этилового эфира, α,β-дибром-β,β-диметилпропионовой к-ты (II) и натриймалонового эфира (III) по литературным данным (Ghosh, J. Indian. Chem. Soc., 1937, **14**, 449) привела к в-ву (IV), т. пл. 162° (разл.) с общей ф-лой, соответствующей I, но отличному от *цис*-I. IV легко окисляется конц. $KMnO_4$ с образованием ацетона. Восстановление IV в спирте над скелетным Ni при нормальных условиях дало 3-метил-1,1,2-трикарбэтоксибутан (V), т. кип. 104—106°/0,2 *мм*. Строение V подтверждено омылением 13%-ной Na_2CO_3 и декарбоксилированием при 140—150° в изопропилянтарную к-ту, т. пл. 116° (из воды). При озонировании IV образуется ацетон и формальдегид. На основании этого авторы считают, что IV — смесь изомерных 1,1,2-трикарбэтокси-3-метилбутена-3 и 1,1,2-трикарбэтокси-3-метилбутена-2 (VI). Омыление IV баритовой водой во избежание перемещения двойной связи (Fittig, Petrov, Liebigs Ann., 1899, **304**, 208, 216, 220) дает 3-метилбутен-3-трикарбоновую-1,1,2 к-ту (VII), при озонировании которой образуется CH_2O. Декарбоксилированием VII (нагревание до прекращения выделения газа) получена 3-метилбутен-3-дикарбоновая-1,2 к-та (VIII) с т. пл. 162°, NH_4-соль VII аналогична в-ву, описанному как NH_4-соль *цис*-I (см. Ghosh). VIII при озонировании дает ацетон. Предложен следующий механизм р-ции: II 1-бром-1-карбэтокси-2-метилпропен-1 (IX) → 1-бром-1-карбэтокси-2-метилпропен-2, последнее соединение реагирует с III, после чего двойная связь мигрирует и образуется VI (ср. Fittig, Geisler, Liebigs Ann. 1890, **258**, 37, 50, 54; Fittig, Kraft, там же, 1899, **304**, 196, 200). Этиловый эфир β,β-диметилакриловой к-ты бромируют в петр. эфире при 30—50°, получают II, т. кип. 104°/13 *мм*. К III (из 10 *г* Na в 200 *мл* этанола) добавляют 60 *г* II при 40—45°, выдерживают при 50° 1,5 часа, ~12 час. при ~20°, нейтрализуют CH_3COOH, упаривают в вакууме, выливают в воду, экстрагируют эфиром, получают 28 *г* IV, т. кип. 160—165°/12 *мм*, 112—116°/0,4 *мм*. К C_2H_5ONa (из 3,7 *г* Na и 70 *мл* спирта) добавляют при 0° 45 *г* II, спирт упаривают в вакууме, смесь выливают в воду со льдом, экстрагируют эфиром. Выход IX 15,7 *г*, т. кип. 96—100°/20 *мм*. К III (из 1,1 *г* Na в 20 *мл* спирта) прибавляют 9,2 *г* IX при < 35°, нагревают 1 час при 70—80° и оставляют на 12 час. Выход IV 6,7 *г*. 3,8 *г* IV кипятят с 3,8 *г* K_2CO_3 в 40 *мл* спирта 12 час., упаривают в вакууме, добавляют воды и вновь упаривают до 40 *мл*, промывают эфиром, подкисляют конц. HCl, экстрагируют эфиром, выход 2,52 *г* VII. Э. Б.

22865. Разложение диазокетонов при помощи окиси меди. III. Синтез гексатетраконтан-1,46-дикислоты. Гневсова, Смелы, Эрнест (Rozklad diazoketonů kysličníkem mědnatým. III. Synthesa hexatetrakontan-1, 46-dikyseliny. Hněvsová Věra, Smělý Václav, Ernest Ivan), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 573—580 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 6, 1459—1466 (нем.)

Описанным ранее (см. сообщение II РЖХим, 1956, 750) методом синтеза высших дикарбоновых к-т получена гексатетраконтандиовая-1,46 к-та (I). 289,2 *г* диметилового эфира себациновой к-ты переводят действием 178,2 *г* $Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$ в C_6H_6 и CH_3OH (1 : 3) (20°, 20 час.) в монометиловый эфир себациновой к-ты, выход 55,7%, т. кип. 140—142°/0,07—0,08 *мм*, т. пл. 38,5°. Нагреванием полуэфира с $SOCl_2$ в петр. эфире (7 час., 60—70°) получен хлорангидрид монометилового эфира себациновой к-ты, выход 98,3%, т. кип. 127°/1 *мм*. Р-р последнего в эфире прибавляли при —5° к CH_2N_2, эфир после 12 час. заменили C_6H_6 и р-р нагревали с CuO при 100°. Получено 20,3% диметилового эфира докозен-11-дион-10,13-диовой-1,22 к-ты, т. пл. 86—88°. Гидрированием над PtO_2 в CH_3OH и C_6H_6 получен диметиловый эфир докозандион-10,13-диовой-1,22 к-ты (II), т. пл. 79° (68,6%). 37,8 *г* II, 28 *мл* этандитиола, 40 *г* Na_2SO_4 и 40 *г* $ZnCl_2$ в р-ре диоксана оставляют на 10 дней (~20°), добавляют воду и извлекают C_6H_6 *бис*-этиленмеркапталь II, выход 97,8%, т. пл. 62—63°. 9,7 *г* меркапталя в CH_3OH 8 час. кипятят со скелетным Ni, получают диметиловый эфир докозандиовой-1,22 к-ты (III — к-та) (выход 86,9%, т. пл. 72—73°), а из него обработкой $Ba(OH)_2$ в CH_3OH и C_6H_6 — монометиловый эфир III, т. пл. 88—89° (77,6%), переведенный действием $SOCl_2$ в C_6H_6 (6 час. кипячения) и далее, без выделения хлорангидрида монометилового эфира III, действием CH_2N_2 в эфире и толуоле в метиловый эфир 21-диазоацетилгенэйкозановой-1 к-ты (IV), выход 73,4%, т. пл. 78—79°. Диметиловый эфир гексатетраконтен-23-дион-22,25-диовой-1,46 к-ты (V), т. пл. 111,5—112,5°, получен с выходом 45,9% нагреванием 7,95 *г* IV с 1 *г* CuO в C_6H_6. Гидрированием V над PtO_2 в C_6H_6 и CH_3OH при 50° получен диметиловый эфир гексатетраконтандион-22,25-диовой-1,46 к-ты, выход 91%, т. пл. 107,5—108° (из C_6H_6 + CH_3OH). Действием этандитиола в присутствии $BF_3\cdot(CH_5)_2O$ на IV и V (20°, 2 дня) и кипячением полученного кристаллич. продукта р-ции с большим кол-вом скелетного Ni в CH_3OH, и последующим гидрированием над PtO_2 в CH_3OH и C_6H_6 получен диметиловый эфир I (VI), т. пл. 100—101,2° (70,5% из V). Диэтиленмеркапталь V выделен с выходом 73,3%, т. пл. 67—68°. VI кипятят с 5%-ным р-ром KOH в CH_3OH и C_6H_6 отделяют K-соль, обрабатывают ее HCl (к-той). Выход I 73,4%, т. пл. 128,5—129,5°. Тем же методом из хлорангидрида монометилового эфира янтарной к-ты получен диметиловый эфир децен-5-дион-4,7-диовой-1,10 к-ты, выход 33,5%, т. пл. 120—121,5°, а из хлорангидрида монометилового эфира адипиновой к-ты — диметиловый

эфир тетрадецен-7-дион-6,9-диовой-1,14 к-ты, т. пл. 94,5—95,5°, выход 22,2%. Jan Kovář

22866. Разложение диазокетонов при помощи окиси меди. IV. Попытка осуществить избирательное восстановление ненасыщенных 1,4-дикетонов. Эрнест (Rozklad diazoketonů kysličníkem mědnatým. IV. Pokus o selektivní redukci nenasycených 1,4-diketonů. Ernest Ivan), Chem. listy, 1956, **50,** № 4, 581—585 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21,** № 6, 1468—1474 (нем.)

Исследована возможность селективного восстановления ненасыщ. дикетодикарбоновых к-т $COOH\cdot(CH_2)n\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot CO\cdot(CH_2)n\cdot COOH$ (I) (см. пред. реф.) в соответствующие симметричные ненасыщ. дикарбоновые к-ты. Обессеривание бисмеркапталей **I** — единственный удовлетворительный метод — приводит при применении скелетного NiW4 непосредственно к насыщ. дикарбоновой к-те, а при применении скелетного NiW2, дезактивированного кипячением с ацетоном, к трудно разделимой смеси насыщ. и ненасыщ. к-т, или к неоднородному продукту р-ции, содержащему S, если дезактивирование было слишком продолжительно. Также не удалось защитить двойную связь путем диенового присоединения антрацена (**II**): продукт присоединения разлагается при восстановлении по Клемменсену и по Кижнеру — Вольфу, также как и при образовании меркапталей. Этиловый эфир додецен-6-дион-5,8-дикарбоновой-1,12 к-ты (**III**) дал с этандитиолом в присутствии $BF_3\cdot(C_2H_5)_2O$ бисэтиленмеркапталь **III** (**IV**), вязкую жидкость (неочищ.). **IV** кипятят со скелетным Ni в спирте, выход этилового эфира додекандикарбоновой-1,12 к-ты (**V**) 56,7%, т. кип. 135—136°/0,15 *мм*, т. пл. 27°. **V** омыляют кипячением со спирт. р-ром щелочи в додекандикарбоновую-1,12 к-ту, т. пл. 125—126°. Обессеривание **IV** скелетным Ni W2, дезактивированного кипячением 2 часа с ацетоном, привело к смеси (выход 52,7%) **V** и, по всей вероятности, этилового эфира додецен-6(?)-дикарбоновой-1,12 к-ты (**VI**) в отношении 6 : 4; после 6 час. дезактивирования отношение **V** : **VI** составляло 3 : 7, хроматографированием смеси на Al_2O_3 выделён **VI**, гидролизованный щелочью в дикислоту $C_{14}H_{24}O_4$, т. пл. 107—109° (40 *мг* из 4,7 *г* **IV**). **IV** обессеривают скелетным Ni, дезактивированным в течение 12 час. продукт р-ции гидролизуют кипячением 2 часа со спирт. едкой щелочью, получают, по-видимому, додецен-6-он-5-дикарбоновую-1,12 к-ту, т. пл. 125—127° (60 *мг* из 6,5 *г* **IV**). **II** нагревают с **III** (5 час., 165—170°), аддукт $C_{32}H_{38}O_6$, т. пл. 78—79° (78%), при кипячении 3,5 часа с конц. HCl гидролизуется в дикарбоновую к-ту $C_{28}H_{30}O_6$, т. пл. 170—172°. Получены также аддукт **II** и метилового эфира октен-4-дион-3,6-дикарбоновой-1,8 к-ты $C_{26}H_{26}O_6$, т. пл. 136,5—137° (76%), и соответствующая дикислота $C_{24}H_{22}O_6$, т. пл. 213—214°. Jan Kovář

22867. Изомерия положения при реакции формоксилирования олеиновой кислоты. Роккетт (The position isomerism of the oleic acid formoxylation reaction. Rockett Jack), J. Amer. Chem. Soc., 1955, № 13, 3191—3193 (англ.)

Показано, что присоединение HCOOH к олеиновой к-те (I) в присутствии $HClO_4$ (см. РЖХим, 1955, 5538) приводит к смеси (1 : 1) 9- и 10-формоксистеариновых к-т (**II** — смесь). Нагревают 1,87 моля **I**, 1 *л* 98—100%-ной HCOOH и 6 *мл* $HClO_4$, получают **II** (660 *г*). **II** (300 *г*) омыляют 350 *мл* 6 н. KOH; смесь оксистеариновых к-т (выход 277,3 *г*) окисляют с помощью CrO_3 в CH_3COOH (0,582 моля CrO_3 на 0,63 моля смеси к-т, т-ра 35—40°) до смеси соответствующих кетокислот (выход 231 *г* неочищ. смеси, для очистки кристаллизуют из ацетона); их оксимы (105,4 *г* смеси оксимов из 100 *г* к-т) подвергают бекмановской перегруппировке (с 93%-ной H_2SO_4, т-ра 85—95°). Полученную смесь амидов (выход 97,8%), гидролизуют 20%-ным KOH (400 *мл* KOH на 97,5 *г* амидов, т-ра 180—190°, 4 часа), перегонкой с паром отделяют смесь монокарбоновых к-т (выход 35,9%) и выделяют смесь (1 : 1) азелаиновой и себациновой к-т (извлекают кипящей водой из эфирной вытяжки, выход 34,3%), которую разделяют хроматографированием на силикагеле (см. Higuchi T., Hill N. C., Corcoran G. B., Anal. Chem., 1952, **24,** 491). Частичное образование и других, кроме 9- и 10-изомеров, маловероятно, однако не исключено полностью. О. Охлобыстин

22868. Синтез соединений с длинными цепями. Винберг, Логотетис (Studies in the synthesis of long-chain compounds. Wynberg Hans, Logothetis A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 1958—1961 (англ.)

Алифатич. карбоновые к-ты, кетоны, спирты и углеводороды с длинными цепями получены на основе тиофена по следующей схеме: $\overline{CH{=}CHCH{=}CHS}$ + RCOOH $\xrightarrow{P_2O_5}$ $RCO\overline{C{=}CHCH{=}CHS}$ (I) → $RCH_2\overline{C{=}CHCH{=}CHS}$ (II) → $RCH_2\overline{C{=}CHCH{=}C(COR')S}$ (III) $\xrightarrow[Ni]{NaOCl}$ $R(CH_2)_5COOH$; I R′ → $CH_3(CH_2)_3COR$ II → $R(CH_2)_4CH_3$. III → $R(CH_2)_5CH(OH)R'$ → $R(CH_2)_5COR^1$. К кипящему р-ру 2,1 *г* 2,2′-дитиенила в 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 5 капель 85%-ной H_3PO_4, кипятят 1 час, выливают на лед: выход 5,5′-диацетил-2,2′-дитиенила (**IV**) 33%, т. пл. 233,5—234° (из диоксана). Перечисляются полученные тиеноны общей ф-лы **III** (приведены R′, RCH_2, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, *н*-$C_{10}H_{21}$, 63,—, (т. кип. 181°/3 *мм*, $n^{27}D$1,5096); CH_3, *н*-$C_{18}H_{37}$, 62, 62 (**V**); *н*-C_7H_{15}, H, 67,—, т. кип. 183—189°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5125; *н*-C_7H_{15}, *н*-C_8H_{17}, 58, 32; *н*-C_8H_{17}, тиенил, 94, 75; *н*-C_9H_{19}, H, 68,—, т. кип. 208—216°/20 *мм*, 1,5099; *н*-$C_{15}H_{31}$, H, 63, 42, (**VI**); *н*-$C_{15}H_{31}$, *н*-$C_{16}H_{33}$, 42, 71; *н*-$C_{17}H_{35}$, H, 83, 51; *н*-$C_{17}H_{35}$, тиенил, 35, 100. Восстановлением кетонов по Клемменсену синтезированы α-алкилтиофены (приведены алкил, выход в %, т. кип. в °C/*мм*); *н*-C_8H_{17}, 50, 135/23, $n^{20}D$ 1,4866; *н*-$C_{10}H_{21}$, 68, 167/17; $C_{16}H_{33}$, 57, 147/0,2 (**VII**); $C_{18}H_{37}$, 65, 182/0,6, т. пл. 30—32°, 0,9 *г* **IV** в 100 *мл* диоксана добавляют к суспензии скелетного Ni в 150 *мл* диоксана, кипятят 7 час., фильтруют, р-ритель удаляют в вакууме, остаток растворяют в 30 *мл* лед. CH_3COOH, добавляют 2 *г* CrO_3 (за 30 мин.), перемешивают 1 час при 30°, разбавляют 200 *мл* воды, экстрагируют эфиром додекандион-2,11 (**VIII**), выход 91%, т. пл. 69—70,5° (из эф.-петр. эф.). 1 ммоль **VIII** окисляют 1,5 *мл* Br_2 и 4,2 *г* NaOH в 20 *мл* воды и 15 *мл* диоксана (1 час); выход себациновой к-ты 84%, т. пл. 133—134° (из воды). 2,5-Ди-*н*-октилтиофен, выход 62%, т. кип. 170°/0,1 *мм*. 1,5 *г* 5-*н*-децилтиофен-2-карбоновой к-ты (методику синтеза см. Синтезы органич. препаратов. Изд-во ин. лит., 1949, II, 351, в среде диоксана), т. пл. 84—85°, кипятят 16 час. с 60 *г* Ni-Al-сплава в 100 *мл* спирта, пентадекановую к-ту экстрагируют в сокслете, выход 81%, т. пл. 53—53,4° (из разб. ацетона); амид, т. пл. 103,4—104° (из разб. сп.). Десульфированием 5-*н*-октадецилтиофен-2-карбоновой к-ты, т. пл. 101,8—102,7° (из эф.-петр. эф.), получена трикозановая к-та, т. пл. 79,8—80,2°, метиловый эфир, т. пл. 50—52,4° (из CH_3OH). При десульфировании 1 *г* **V** образуется тетракозанол-2, выход 83%, т. пл. 73,3—73,8° (из ацетона). При кипячении 1,15 *г* **VII** с 15 *г* скелетного Ni в 100 *мл* диоксана (16 час.) образуется *н*-эйкозан, выход 74%, т. пл. 36,5—37°, $n^{42}D$ 1,4354. Десульфированием 6,75 *г* **VI** над 90 *г* скелетного Ni в спирте получен эйкозанол-5 (**IX**), выход 90%, т. пл. 51—52° (из ацетона); окислением 1,37 *г* **IX** с помощью 2,04 *г* CrO_3 в 20 *мл* лед. CH_3COOH при 25—35° получают эйкозанон-5, выход 91,2%, т. пл. 51—52°. Из 20 *г* 2-(*н*-про-

цил)тиенилкетона (т. кип. 141—142°/41 *мм*, $n^{18}D$ 1,5426) и CH_3MgJ в эфире синтезирован метилпропилтиенилкарбинол (X) (неочищ.) с выходом 73%. Р-цией 4 *г* X с 20 *г* скелетного Ni получают 4-метилоктанол-4, т. кип. 178—180°/740 *мм*, $n^{25}D$ 1,4317. 4 *г* X нагревают 30 мин. при 100° с $(COOH)_2$, продукт р-ции тотчас десульфируют над 20 *г* скелетного Ni, получают 4-метилоктан, т. кип. 138—142°/739 *мм*, $n^{20}D$ 1,4050—1,4092. При попытке очистить неустойчивый X перегонкой, с последующим десульфированием, образуется углеводород $C_{18}H_{38}$, т. кип. 263—266°/740 *мм*, $n^{20}D$ 1,4496—1,4500.

А. Файнзильберг

22869. **Стереохимическое изучение α-оксикислот. I. Разделение α-оксикислот на оптические изомеры. II. Связь между вкусом α-оксикислот и пространственным строением. Кацура** (αオキシ酸の立體化學的研究第 1 報．αオキシ酸の光學分割．第 報．αオキシ酸の味と立體構造との關係について桂博二),日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 2, 284—290 (япон.)

I. Конденсацией изопропилйодида с малоновым эфиром получен изопропилмалоновый эфир, выход 88%, т. кип. 106—110°/22 *мм*, а из него α-бромизомасляная к-та, выход 68%, т. кип. 124—125°/18 *мм*; из 40 *г* последней действием водн. р-ра Na_2CO_3 получено 16 *г* α-оксиизомасляной к-ты (I), т. пл. 85°. Р-р 41 *г* I в 100 *мл* эфира обрабатывают 55 *г* (+)-1-фенил-2-метиламинопропана, получают 10,6 *г* соли, из которой обработкой HCl (к-той) с последующей экстракцией эфиром выделяют 7,3 *г* L-α-оксиизомасляной к-ты (II), т. пл. 71—72° (из бзл), $[\alpha]^{22}D - 12,1°$ (*c* 5,8; 0,5 н. NaOH). Из маточного р-ра после отделения соли II выделяют D-α-оксиизомасляную к-ту (III), т. пл. 67—68° (из бзл.), $[\alpha]^{22}D + 12,1°$ (*c* 5,12; 0,5 н. NaOH). Аналогично II и III разделяют на оптич. изомеры миндальную к-ту L-изомер, $[\alpha]^{15}D - 157°$ (*c* 4,102; вода); D-изомер, $[\alpha]D^{15} + 151°$ (*c* 4,286; вода). 30 *г* яблочной к-ты и 66 *г* цинхонина растворяют при кипячении в 850 *мл* 99%-ного спирта, на другой день осадок (38,5 *г*) кристаллизуют из 1100 *мл* 97%-ного спирта, кристаллы растворяют в воде, упаривают, подкисляют конц. HCl, извлекают 75 час. эфиром, выделяют L-яблочную к-ту (IV), выход 73%, т. пл. 99,5—102° (из этилацетата); $[\alpha]^{12}D - 28,8°$ (*c* 5,0; пиридин); из маточного р-ра после отделения соли IV, упариванием выделяют соль, из которой обычным путем получают D-яблочную к-ту (V), выход 78%, т. пл. 98—100° (из этилацетата), $[\alpha]^{16}D + 29,7°$ (*c* 5,05; пиридин). Гидролизом DL-α-бром-*н*-масляной к-ты 1 н. NaOH получена DL-α-окси-*н*-масляная к-та (VI). К р-ру 20 *г* VI в 400 *мл* воды добавляют р-р 90 *г* бруцина в 800 *мл* спирта, упаривают до 400 *мл*, на другой день полученный осадок обрабатывают H_2SO_4, извлекают эфиром L-α-окси-*н*-масляную к-ту (VII), после отгонки эфира превращают VII в Ba-соль (Levene P. A., Walti P., J. Biol. Chem., 1927, **71**, 465), $[\alpha]^{14,5}D - 10,4°$ (*c* 1,82; вода); из маточного р-ра выделяют D-α-окси-*н*-масляную к-ту (VIII); Ba-соль, $[\alpha]^{13,5}D + 6,2°$ (*c* 5,48; вода). 40 *г* (—)-1-фенил-2-метиламинопропана нитруют при —15—20° (3 часа) 180 *мл* HNO_3 (*d* 1,52), оставляют на 3 часа при ~20°, выливают на лед, извлекают бензолом, разгонкой выделяют 32,2 *г* 1-(*n*-нитрофенил)-2-метиламинопропана, $[\alpha]D + 7,69°$ (*c* 13,129; безводн. сп.), т. кип. 115—123°/1 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 219—220°, $[\alpha]^{12}D - 7,09°$ (*c* 10,02; вода). II. С целью выяснения связи между конфигурацией и органолептич. свойствами сравнен вкус ряда рацемических и оптически активных α-оксикислот в виде Na-солей. Сладкими оказались: (ряд *D*): α-оксиизовалериановая изокапроновая (IX), (ряд L): IX; (ряд DL): α-окси-α-метилизовалериановая; солеными: (ряд D): VIII, α-оксиглутаровая; (ряд L): IV и VII; горькими: (ряд D): α-окси-*н*-капроновая (X); (ряд L): (X); (X); безвкусными: (ряд D): α-оксипропионовая (XI), V; (ряд L): α-оксиизовалериановая, VII, XI; (ряд DL): I, α-оксиизоэнантовая и α-оксивалериановая. D-IX получена кислотным гидролизом (10%-ная HCl) формил-D-лейцина, $[\alpha]''D + 24,3°$ (*c* 3,54; 0,5 н. NaOH). DL-α-оксиизоэнантовая к-та (XII) получена щел. гидролизом (16 *г* NaOH, 400 *мл* воды, кипячение 6 час.) DL-α-бромизоэнантовой к-ты, т. пл. 59,5—60°. 27,5 *г* метилизобутилкетона обрабатывают 130 *мл* насыщ. р-ра бисульфита Na, через 4 дня образовавшийся аддукт нагревают с 17 *г* цианистого Na в 50 *мл* воды, извлекают эфиром, разгонкой выделяют циангидрин метилизобутилкетона (XIII), выход 19 *г*, т. кип. 105—109°/21 *мм*. XIII обрабатывают конц. HCl, на другой день кипятят 6 час., получают D L-α-окси-α-метилизовалериановую к-ту (XIV), т. пл. 91—92° (из бзл.). Аналогично XIV из *н*-бутилового альдегида получают VI, т. пл. 91—92° (из бзл.). Подобно XII получают X, т. пл. 57—59° (из бзл.-петр. эф.). XI и α-оксиглутаровую к-ту разделяют на оптич. изомеры описанными способами.

Л. Яновская

22870. **Ориентация конденсации «кетон — сложный эфир» в направлении двух реакций β-оксикарбонилирования и двух реакций Клайзена. Марони-Барно, Дюбуа** (Orientation des condensations «cétone-ester» vers deux réactions β-hydroxycarbonyliques et deux réactions de Claisen. Maroni-Barnaud J., m-me, Dubois J. E.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 2, 275—285 (франц.)

Изучена конденсация $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$ (I) (уплотняющегося быстро) и $CH_3COOC(CH_3)_3$ (II) (уплотняющегося медленно) с кетонами в присутствии *изо*-C_3H_7MgCl (III) с целью подбора пар карбонильных соединений и методики для селективного проведения конденсации по одному из четырех теоретически возможных типов нуклеофильного присоединения: двум конденсациям оксикарбонилирования, приводящим к β-оксиэфиру (IV) и β-кетолу (V), и двум р-циям Клайзена, приводящим к β-кетоэфиру (VI) и β-дикетону (VII). Смесь 0,2 моля I и 0,3 моля кетона медленно прибавляют к III, перемешивают при ~20° 3 часа и через 12 час. обрабатывают обычным образом. В этих условиях ионизация кетона проходит одновременно с ионизацией эфира и направление конденсации зависит всецело от природы кетона. При конденсации I с циклогексаноном (VIII) и $(C_3H_7)_2CO$ главным продуктом р-ции являются IV—$C_6H_{10}(OH)CH(C_6H_5)COOC_2H_5$, выход 63%, т. пл. 62—63° и соответственно $(C_3H_7)_2C(OH)CH(C_6H_5)COOC_2H_5$, выход 68%, т. пл. 76—77°, обнаружен также V и следы VI. При конденсации I с $(CH_3)_2CO$ (IX) и $C_6H_5COCH_3$ (X) образуются $(CH_3)_2COHCH(C_6H_5)COOC_2H_5$, выход 11%, и $C_6H_5CHOH(CH_3)CH(C_6H_5)COOC_2H_5$, выход 14%, т. пл. 116—117°, наряду с которыми выделены VI — $C_6H_5CH_2COCH(C_6H_5)COOC_2H_5$ и продукты уплотнения IX и X — $(CH_3)_2C{=}CHCOCH_2COH(CH_3)_2$ (семифорон) и $C_6H_5C(CH_3)\,CHCOC_6H_5$ (диинон). При конденсации I с (*изо*-$C_4H_9)_2CO$ (XI) и $(C_2H_5)_2CO$ (XII) образования IV не наблюдается, а проходит почти колич. самоконденсация I. IV — главный продукт р-ции в случае, если скорость ионизации эфира больше, чем скорость ионизации кетона и CO-группа кетона более реакционноспособна, чем CO-группа эфира. Скорости ионизации под влиянием III повышаются в порядке: IX, X > I > XI, VIII и $(C_4H_9)_2O$ (XIII); реакционная способность CO-группы в присутствии III повышается в порядке: VIII, IX, X, XIII>I>XI. Конденсация II с кетонами в присутствии III проводилась двумя методами: а) аналогично конденсации I и б) медленным введением 0,3 моля II к III с последующим быстрым введением 0,3 моля кетона. Направление конденсации и выход продукта р-ции зависят от методики

проведения ее. При конденсации **II** с **VIII** или с **X** по (а) **IV** не образуется, получаются за счет конденсации одной молекулы эфира с двумя молекулами кетона соответственно $C_6H_{10}(OH)C_6H_9(OH)CH_2COOC(CH_3)_3$ (**XIV**), выход 43%, т. пл. 111—112°, и $C_6H_5COH(CH_3)CH_2C(OH)(C_6H_5)CH_2COOC(CH_3)_3$ (**XV**), выход 68%, т. пл. 162—163° При конденсации **II** с **XII** образуется бензгидрол. **IV** обнаружить не удалось. При конденсации **II** с **VIII**, **X** или с **XII** по (б) образуется **IV**: $C_6H_{10}OHCH_2COOC(CH_3)_3$, выход 30%, т. кип. 132—135°/27 *мм*, $C_6H_5COH(CH_3)CH_2COO\,C(CH_3)_3$, выход 13%, т. кип. 111—112,5°/2 *мм*; $(C_6H_5)_2COHCH_2COOC(CH_3)_3$, выход 40% (70% на прореагировавший кетон), т. пл. 92—93°. При конденсации **II** с **VIII** и **X** наряду с **IV** образуются **XIV**, выход 10%, и **XV**, выход 40%. Среди продуктов конденсации I и II с кетонами **VII** обнаружен не был. Л. Иванова

22871. Сложные виниловые эфиры, пути их синтеза и свойства. Большухин А. И., Егоров А. Г., Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та, 1956, 19, 9—21 Обзор. Библ. 52 назв.

22872. Изучение смешанной конденсации сложных эфиров. IV. Ацилирование метиловым эфиром диметоксиуксусной кислоты. Ройалс, Робинсон (Studies in mixed ester condensations. IV. Acylations with methyl dimethoxyacetate. Royals E. Earl, Robinson A. G. III, J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4161—4164 (англ.)

Конденсация метилового эфира диметоксиуксусной к-ты (I) в присутствии CH_3ONa (II) с RCH_2COOCH_3 приводит к получению $(CH_3O)_2CHCOCHRCOOCH_3$ (III); I с кетонами RCH_2COCH_2R' дает α,γ-дикетоацетали $(CH_3O)_2CHCOCHRCOCH_2R'$ (IV), с бутиронитрилом (V) — α-диметоксиацетилбутиронитрил (VI), а с флуореном (VII) — 9-диметоксиацетилфлуорен (VIII). При щел. расщеплении III образуют $(CH_3O)_2CHCOR$ (IX), омыление которых дает RCOCHO (X). Гидролиз VIII приводит к 9-флуоренилглиоксалю (XI), IV при гидролизе осмоляются. 130 *г* $Cl_2CHCOOH$ прибавляют к кипящему р-ру 3 молей II в 500 *мл* CH_3OH за 50 мин., кипятят 12 час., при 10° прибавляют р-р 2 молей HCl в абс. CH_3OH; через 18 час. перемешивания нейтрализуют р-ром II в CH_3OH; CH_3OH отгоняют, бензолом извлекают I, выход 70%, т. кип. 54°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4047. Смесь 0,5 моля I и 0,5 моля метилового эфира к-ты прибавляют к взвеси 0,5 моля II в 200 *мл* абс. C_6H_6, кипятят 4 часа (метод А, либо отгоняют азеотроп CH_3OH и C_6H_6 по методу Б), выливают в р-р 50 *мл* лед. CH_3COOH в 50 *мл* воды, эфиром извлекают III (приведены R, выход соединений III в %, по методу А/по методу Б, т. кип. в °С/5 *мм*, $n^{25}D$): Н, 52/—, 76, 1,4266; CH_3, 74/81,88, 1,4278; C_2H_5, 76/81,96, 1,4290; *н*-C_3H_7, 70/74,109, 1,4301; *н*-C_4H_9, 61/70, 118, 1,4316; *н*-C_7H_{15}, 39/57, 142, 1,4340. Смесь 0,2 моля III, 75 *мл* CH_3OH и 130 *мл* 2 н. КОН кипятят 1 час. выливают в 500 *мл* воды и эфиром извлекают IX (приведены R, выход в %, т. кип. в °С, $n^{25}D$): CH_3, 84, 141, 1,4102; C_2H_5, 88, 49/13 *мм*, 1,4139; *н*-C_3H_7, 81, 66/14 *мм*, 1,4150; *н*-C_4H_9, 90, 73/10 *мм*, 1,4177; *н*-C_5H_{11}, 84, 98/5 *мм*, 1,4218; *н*-C_8H_{17}, 73, 128/8 *мм*, 1,4270. 0,1 моля α-кетоацеталя кипятят 30 мин. с 100 *мл* 5%-ной H_2SO_4, эфиром извлекают X (приведены R, выход в %, т. кип. °С, $n^{25}D$, производные и их т. пл. в °С): CH_3, 18, 75, 1,3974, дисемикарбазон, 255—257°; C_2H_5, 22,90, 1,4006, фенилозазон (ФО), 114—115°; *н*-C_3H_7, 20, 112, 1,4034, ФО, 102,5—104°; *н*-C_4H_9, 34, 48/12 *мм*, 1,4101, *п*-нитрофенилозазон (НФО), 266—268°; *н*-C_5H_{11}, 39, 59/10 *мм*, 1,4154, НФО, 177—179°; *н*-C_8H_{17}, 31, 108/12 *мм*, 1,4209, НФО, 308°. Смесь 0,5 моля кетона и 0,5 моля I прибавляют к 0,5 моля II в 200 *мл* C_6H_6 при $< 10°$, перемешивают еще 1 час, оставляют при 0° на 18 час. и обрабатывают, как в методе А (метод В). Получены следующие IV (приведены исходный кетон, метод получения, выход в %, т. кип. в °С/5 *мм*, $n^{25}D$): ацетон, В, 50, 73, 1,4518; диэтилкетон, Б, 46, 100, 1,4556; *н*-дипропилкетон, Б, 44, 131, 1,4556; метил-*изо*-пропилкетон, Б, 60, 96, 1,4560; метил-*изо*-бутилкетон, Б, 62, 108, 1,4576; циклопентанон, Б, 40, 127, 1,4590; циклогексанон, Б, 38, 139, 1,4598. Из V и I по методу Б получен VI, выход 61%, т. кип. 105°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4330. Конденсация VII с I проводилась по методу Б, смесь вылита в 500 *мл* воды, водн. слой промыт эфиром, нейтрализован 50%-ной CH_3COOH и эфиром извлечен VIII, выход 32%, т. кип. 187°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5812. 0,1 моля VIII и 100 *мл* 5%-ной H_2SO_4 оставляют на 18 час. при 18°, выход XI, 42%, т. пл. 81°. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 48819. Т. Ермолова

22873. Конденсация эфиров кислот, содержащих активную метиленовую группу, с α-кетолами. Колонь, Дрё (Sur la condensation des esters d'acides à groupement méthylène actif avec les α-cétols. Colonge Jean, Dreux Jacques), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 5, 498—500 (франц.)

Конденсацией ацетоуксусного эфира (I) с α-кетолами $RR'C(OH)COCH_3$ (II) где $R=R'=CH_3$ (**IIа**), $R=CH_3$, $R'=H$ (**IIб**), $R=R'=C_2H_5$ (**IIв**) и $R=CH_3OCH_2$, $R=C_2H_5$ (**IIг**) в присутствии $(изо\text{-}C_3H_7O)_3Al$ (III) получены соответственно лактоны $RR'CC(CH_3)=C(COCH_3)COO$ (**IVа—г**). Р-ция, по-видимому, идет в две стадии: напр., в случае синтеза **IVа**, сперва алкоголиз с образованием C_2H_5OH и $(CH_3)_2C(COCH_3)OCO\,CH_2COCH_3$ (**V**) и затем с отщеплением воды циклизация **V** в **IVа**. Вместо I может быть применен малоновый эфир или $CH_2CNCOOC_2H_5$ с образованием, напр., в случае **IIа** соответственно $(CH_3)_2CC(CH_3)=C(COOC_2H_5)COO$ (**VI**) и $(CH_3)_2CC(CH_3)=C(CN)COO$ (**VII**). С монозамещ. I, напр., $CH_3COCH(C_4H_9)COOC_2H_5$ и **IIа** образуется не лактон, а $(CH_3)_2C(COCH_3)OCOCH(C_4H_9)COCH_3$ (**VIII**). Строение **IV** доказано каталитич. гидрированием в лактон $(CH_3)_2CCH(CH_3)CH(COCH_3)COO$ (**IX**), который при кислом гидролизе превращается в неустойчивую к-ту $(CH_3)_2C(OH)CH(CH_3)CH(COCH_3)COOH$, легко переходящую с декарбоксилированием и дегидратацией в $(CH_3)_2C=C(CH_3)CH_2COCH_3$ (**X**); последний каталитич. гидрогенизацией превращен в $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2COCH_3$ (**XI**). Смесь 1/3 моля, **I**, 1/3 моля **IIа** и 2 *г* **III** медленно перегоняют (4 часа); выход **IVа** 57%, т. пл. 50° (из петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 225° (из сп.). Приведены в-во, выход в **III**, т. кип. в 0°С/*мм*, *nD* (т-ра), d_4 (т-ра), т. пл. семикарбазона 0°С(р-ритель): **IVб**, 29, 145/23, 1,4938 (17°), 1,137 (17°), 208 (абс. сп.); **IVв**, 41, 149—151/17, 1,4828 (18°), 1,058 (18°); 228 (абс. сп.); **IVг**, 27, 163—164/17, 1,4842 (18°), 1,113 (18°), 204 (абс. сп.); **VIII**, 20, 143—144/11, 1,4480 (16°), 0,997 (16°), 209 (дисемикарбазон); **IX**,—, 122/10, 1,4550 (18°), 1,061 (18°), 215 (абс. сп.); **X**, 26, 70/24, 14457 (21°), 0,876 (21°), 163,5 (20%-ный сп.); **XI**,—, 165—167/760, —, —, 160 (15%-ный сп.). **VI**, 18, 168/16, т. пл. 36°; **VII**, 18, 165/13, т. пл. 43°. Г. Крюкова

22874. Гидроформилирование этилового эфира кротоновой кислоты в присутствии этилового эфира ортомуравьиной кислоты. Пино, Пьяченти, Мантика (Idroformilazione del crotonato d'etile in presenza di ortoformiato d'etile. Pino P., Piacenti F., Mantica E.), Chimica e industria, 1956, **38**, № 1, 34—35 (итал.)

В связи с пат. США 2610203 (1952 г.) и работой Хасека (РЖХим, 1956, 32372) заново исследованы продукты р-ции гидроформирования этилового эфира кро-

тоновой к-ты в присутствии этилового эфира ортомуравьиной к-ты (Gazz. chim. ital., 1951, **81**, 625). Оказалось, что продукт р-ции представляет собой не чистый этиловый эфир γ,γ -диэтокси-β-метилмасляной к-ты (I), как считали ранее авторы (Pino P., Gazz. chim. ital., 1951, **81**, 625;), а является смесью **I** и этилового эфира δ,δ-диэтоксивалериановой к-ты (**II**) (главный продукт р-ции). **I**, т. кип. 111—111,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4186; идентифицирован по ИК-спектру и по 2,4-динитрофенилгидразону, т. пл. 102—102,5°, идентичному таковому для этилового эфира β-формилмасляной к-ты, т. кип. 123—123,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4205, идентифицирован по ИК-спектру и по образованию 2,4-динитрофенилгидразона этилового эфира γ-формилмасляной к-ты, пл. 70,5—71°. Л. Яновская

22875. Реакции метилового эфира метакриловой кислоты с магнийорганическими соединениями. II. Действие на метилметакрилат магнийбромметила и магнийбромэтила. Лебедева А. И., Гаврилова Л. А., Сердобинцева Т. Б., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 9, 2436—2439

Исследована р-ция метилметакрилата (**I**) с CH_3MgBr (**II**) и C_2H_5MgBr (**III**). При р-ции между **I** и **II** образуется диметилизопропенилкарбинол (**IV**), 3-метилпентанон-2 (**V**) и диметиловый эфир α, α′-диметил-α-этилглутаровой к-ты, который сразу с отщеплением метоксигруппы (МГ) дает метиловый эфир 1,3-диметил-3-этил-3-ацетомасляной к-ты (**VI**, к-та) или 1,3-диметил-1-этил-3-ацетомасляной к-ты (**VII**, к-та), при отщеплении двух МГ образуется 3,4,6-триметил-4-этилциклогексен-2-он-1 (**VIII**) или 2,4,5-триметил-2-этилциклогексен-5-он-1 (**IX**), р-ции между **I** и **III** образуется диэтилизопропенилкарбинол (**X**) и диметиловый эфир α, α′-диметил-α-пропилглутаровой к-ты (**XI**). Перегонкой продукта р-ции **I** с CH_3MgBr (Лебедева, Вайнруб, Ж. общ. химии, 1952, **22**, 1974) получены **IV**, т. кип. 118—119°, **V**, семикарбазон, т. пл. 94—95°, метиловый эфир **VI** или **VII**, т. кип. 103—104°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4468, d_4^{20} 0,9770. Смесь 18 *г* последнего, 30 *г* K_2CO_3 и 150 *мл* воды кипятят 5 час., отгоняют с паром 3 *г* **VIII** или **IX**, т. кип. 97—98°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4807, d_4^{20} 0,9353; семикарбазон, т. пл. 192—193° (разл.). Остаток после отгонки с паром подкисляют H_2SO_4, экстрагируют эфиром 12,5 *г* **VI** или **VII**, т. кип. 155—160°/6 *мм*; оксим, т. пл. 120—121° (из сп.). 20 *г* метилового эфира **VI** или **VII**, 12 *г* Na и 185 *мл* спирта кипятят 4 часа, разбавляют водой, отгоняют нейтр. соединения, подкисляют, выход 4,6-диметил-4-этилциклогександиона-1,3 или 4,6-диметил-6-этилциклогександиона-1,3 11,5 *г*, т. пл. 112—112,5° (из водн. ацетона). Из 13 *г* Mg, 54 *г* C_2H_5Br и 26 *г* **I** получают 16,4 *г* **X**, т. кип. 150—152°, $n^{20}D$ 1,4332, d_4^{20} 0,8459, 40,9 *г* **XI**, т. кип. 120°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4395, d_4^{20} 0,9869. 12 *г* **XI**, 6 *г* KOH и 40 *мл* спирта кипятят 4 часа, разбавляют водой, подкисляют, выход α, α′-диметил-α-пропилглутаровой к-ты (**XII**) 6,8 *г*, т. пл. 65—66° (из воды). 6 *г* **XII** медленно перегоняют, выход ангидрида **XII** 4,6 *г*, т. пл. 35—36° (из петр. эф.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 3678.

И. Мильштейн

22876. Получение углеводородов при помощи гидрирования над сернистым молибденом. I. Гидрирование спиртов, кетонов, кислот и сложных эфиров. Ланда, Вейсер (Příprava uhlovodíků hydrogenací na sirníku molybdeničitém. I. Hydrogenace alkoholů, ketonů, kyselin a esterů. Landa Stanislav, Weisser Otto), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 569—572 (чеш.)

При гидрировании спиртов, кетонов, к-т и сложных эфиров над MoS_2 (**I**) или над тиомолибдатом аммония (**II**) образуются углеводороды с неизмененной углеродной цепью. Гидрирование протекает одинаково над **I**, **II** и WS_2 (РЖХим, 1955, 45783). Олефиновая двойная связь также подвергается гидрированию, бензольное кольцо, за исключением частичного гидрирования многоядерных ароматич. углеводородов, не восстанавливается. **I** устойчив и может быть применен многократно без регенерации, через несколько месяцев его активность равна начальной. 60 *г* $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$ растворяют в 100 *мл* водн. р-ра NH_3 (*d* 0,94) и 180 *мл* воды при 70°. После фильтрования прибавляют еще 500 *мл* конц. водн. р-ра NH_3 и по охлаждении насыщают 40 мин. быстрым током H_2S, выпавший **II** промывают спиртом. **I** получен из **II** действием H_2 в толуоле при 300° и 100—120 *ат*, 30 мин.; **I** хранят под CH_3OH. Перечисляются исходное в-во (вес в *г*), катализатор (вес.%), начальное давление H_2 в атмосферах при 20°, т-ра р-ции в °C, продолжительность гидрирования в мин.; продукт р-ции, выход): *трет*-C_4H_9OH (50), **I** (10), 120, 320, 30; изобутан, 59%, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ (50), **I** (9,5), 119, 320, 30; изопентан, 88%; $C_8H_{17}OH$ (100), **I** (13), 122, 330—340, 30; *н*-C_8H_{18}, 83%; $C_8H_{17}OH$ (150), **II** (40), 122, 330, 45; *н*-C_8H_{18}, 85%; $C_{16}H_{33}OH$ (50), **I** (10), 110, 320, 30; *н*-$C_{16}H_{34}$, 83% (т. кип. 150,5—151,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4350). $C_6H_5CH_2OH$ (49,3), **I** (18,8), 120, 320, 30; толуол, 84%; $(C_6H_5)_3COH$ (21), **I** (10), 120, 320, 30; $(C_6H_5)_3CH$, 61%; циклогексанол (50), **I** (12,8), 122, 320, 30; циклогексан, 85%; α-нафтол (100), **I** (15), 124, 320, 30; тетралин, 23%, и нафталин, 59%; диацетоновый спирт (50), **I** (15), 120, 30, 30; 2-метилпентан, 11,6%; бензоин (40), **I** (9,7), 129, 330, 30; дибензил, 84%; циклогексанон (45), **I** (10), 120, 310, 30; циклогексан, 87%; окись мезитила (40), **I** (12), 130, 330, 30; 2-метилпентан, 80%; $C_6H_5COCH_3$ (50), **I** (18,2), 120, 330, 15; $C_6H_5C_2H_5$, 82% C_6H_5CHO (50), **I** (9,1) 120, 300, 30; толуол, 70,5% и дибензил, 15,5%; $C_{15}H_{31}COOH$ (40), **II** (18,7), 120, 329—336, 30; *н*-$C_{16}H_{34}$, 92%; $C_{10}H_{21}COOC_2H_5$ (40), **I** (10), 120, 320, 30; $C_{11}H_{24}$, 88%; $C_6H_5COOCH_3$ (50), **I** (12,2), 120, 300, 30; толуол, 87%; $C_6H_5COOCH_3$ (50), **II** (20), 123, 300, 20; толуол, 83%; циклогексен (50), **I** (12), 120, 300, 30; циклогексан, 90%; циклогексен (50 *г* + 20 *г* воды), **I** (12), 120, 300, 30; циклогексан, 84%; стирол (50), **I** (15), 120, 270, 30; этилбензол, 86%; нафталин (50), **I** (12), 120, 280, 30; не гидрируется, нафталин (50), **I** (10), 117, 340, 30; тетралин, 81%; антрацен (20), **I** (9,5), 121, 320, 105; 9,10-дигидроантрацен, 60%; фенантрен (45), **I** (15), 120, 320, 120; тетрагидрофенантрен, 49%. Jaromír Plešek

22877. Алкоголиз сложных эфиров алкоголятами алюминия. Кайзер, Гантер (Alcoholysis ef esters with aluminum alcoholates. Kaiser Emil, Gunther Ellen P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3841—3843 (англ.)

Описаны два способа полного обмена алкоксильных групп между эфирами N-*п*-толуолсульфонилглицина (**I**) и алкоголятами Al: 3RCOOR′ (**Ia**) + $Al(OR'')_3$ (**IIa**) ⇄ 3RCOOR″ (**Iб**) + $Al(OR')_3$ (**IIв**); R=$CH_3C_6H_4SO_2NHCH_2$, не требующих фракционировки (см. РЖХим, 1955, 11580). А. Р-рителем служит толуол, не растворяющийся образующийся **IIб**. R′=CH_3; R″=*изо*-C_3H_7, $C_6H_5CH_2$, $C_4H_9CH(CH_3)$. Б. В качестве р-рителя применяется спирт R″OH; благодаря р-ции **IIб** + 3R″OH → **IIa** + 3R′OH образующийся **IIб** постоянно уводится из р-ции. R′ = *изо*-C_3H_7, R″ = CH_3; R′ = CH_3, R″ = *изо*-C_3H_7, CH_2ClCH_2. Скорость обмена определяется природой алкоксила и соотношением реагентов; так, при R = *изо*-C_3H_7 и R″ = CH_3 (способ А) и **Ia** : **IIa** = 3 : 1 молей необходимо 6 час., а при **Ia** : **IIa** = 3 : 5 молей лишь 7,5 мин.; $C_6H_5CH_2$ в **Ia** обменивается на CH_3 (способ Б) за 26 час., а *изо*-C_3H_7 — за 72 часа. Смесь 0,0067 моля (+10% избытка) Al-стружки, 0,06 моля $C_6H_5CH_2OH$ или $C_4H_9CH(CH_3)OH$ и каталитич. кол-в CCl_4 и $HgCl_2$ в 50 *мл* сухого толуола кипятят при перемешивании 1 час. К полученному р-ру **IIa** добав-

ляют 0,02 моля **Iа**, $R' = CH_3$, и кипятят 4 часа. Разбавляют по охлаждении 100 *мл* воды+6 *мл* конц. HCl. **Iб** извлекают толуолом и затем эфиром. **Iб**, $R''=C_6H_5CH_2$, выход 84%, т. пл. 79—81°; **Iб**, $R''=C_4H_9CH(CH_3)$, выход 81%, т. пл. 56—58°. Тем же способом получают неочищ. **Iб**, R'' = *изо*-C_3H_7. 0,02 моля **Iа**, $R' = CH_3$, и 1,5 *г* **IIа**, R'' = *изо*-C_3H_7, в 30 *мл* изопропанола кипятят 4 часа, добавляют 200 *мл* воды и 6 *мл* конц. HCl, получают **Iб**, R'' = *изо*-C_3H_7, выход 92,6%, т. пл. 79—80°. Аналогично получают **Iб**, $R''=CH_2ClCH_2$, выход 86%, т. пл. 78—80° (из эф.). Кипятят 50 *мл* CH_3OH, 0,2 *г* Al-стружки, 2 *мл* CCl_4 и 5 кристалликов $HgCl_2$ 6 час., добавляют 0,01 моля **Iа**, R' = *изо*-C_3H_7, кипятят, фильтруют, упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 5 *мл* CH_3OH и выливают в 50 *мл* воды и 5 *мл* конц. HCl; получают **Iб**, $R'' = CH_3$, выход 57,6%; так же проводят р-цию с **Iа**, $R' = C_6H_5CH_2$.

О. Охлобыстин

22878. **Синтез N-(2-кетоалкил)-N-метиламидов из саркозина и хлорангидридов кислот в этилацетате. Максуэлл, Круз** (The synthesis of N-(2-oxoalkyl)-N-methyl-amides from sarcosine and acyl chlorides in ethyl acetate. Maxwell Merle, Kruse Paul F., Jr), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 707—708 (англ.)

Кипячение 48 час. 0,05 моля саркозина (**I**) и 0,1 моля хлорангидрида миристиновой к-ты в $CH_3COOC_2H_5$ приводит к N-(2-кетопентадецил)-N-метиламиду миристиновой к-ты, выход 12,5%, т. пл. 75° (из ацетона). Так же из хлорангидрида пальмитиновой к-ты и **I** получен N-(2-кетогептадецил)-N-метиламид пальмитиновой к-ты, выход 37,1%, т. пл. 82° (из 85%-ного сп.).

И. Котляревский

22879. **Новые данные о реакции Гофмана. Сообщение 4. Действие гипобромита на амиды диастереоизомерных γ-этил-β-аминокаприловых кислот. Родионов В. М., Зворыкина В. К., Кожевникова Н. Е.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 4, 491—494

Изучено действие гипобромита на амиды N-бензоильного и N-карбалкоксипроизводных диастереоизомерных γ-этил-β-аминокаприловых к-т A_1 и A_2. К р-ру KBrO (1,75 *г* Br_2 6,45 *г* KOH, 45 *мл* воды) при −7 —10° прибавляют 4 *г* амида γ-этил-β-(N-бензоиламино)-каприловой к-ты (**I**) (изомера A_2), перемешивают 1 час, нагревают до 65°, быстро охлаждают, обрабатывают эфиром. При подкислении получено 0,35 *г* C_6H_5COOH (**II**). Не растворившийся в эфире осадок кипятят с водой, выделяют 0,4 *г* в-ва состава $C_{34}H_{50}O_4N_4$, т. пл. 219° (из сп.). Эфир. р-р экстрагируют 12%-ной HCl, промывают р-ром NaOH, водой. Из эфира получают 1,2 *г* 5-(1′-этилпентил)-N-бензоиглиоксалидона (**III**) A_2, т. пл. 153°; после полного удаления эфира получено 0,04 *г* в-ва, т. пл. 148° (из смеси эф. и петр. эф.). Из кислого р-ра при подщелачивании получают 0,29 *г* 5-(1′-этилпентил)-глиоксалидона (**IV**) A_2, т. пл. 140—141° (из смеси эф. и петр. эф.). При нагревании 100° 0,3 *г* **III** A_2 с 20%-ным р-ром NaOH 4 часа получают 0,06 *г* **II**, 0,07 *г* **IV** A_2 и 0,01 *г* выше описанного в-ва с т. пл. 148°. При проведении р-ции с 6,81 *г* **I** (изомер A_1) в аналогичных условиях при подкислении щел. р-ра выделяют 0,21 *г* **II**, а из не растворившегося в эфире осадка 0,43 *г* в-ва, т. пл. 204°; из эфир. р-ра выделено 2,55 *г* **III** A_1, т. пл. 141—142° (из эф.); из кислого р-ра получено 0,25 *г* **IV** A_1, т. пл. 141—142° (из эф.). При омылении **III** A_1 получают **II** и **IV** A_1. К охлажд. до −8° р-ру KBrO добавляют 20 *г* амида γ-этил-β-(N-карбометоксиамино)-каприловой к-ты (**V**) (изомер A_1), перемешивают 4 часа при ~20°, нагревают до 65°, охлаждают, экстрагируют эфиром; эфир. р-р обрабатывают 12%-ной HCl. Подкисляют щел. р-р и выделяют 1,3 *г* масла, обрабатывают его 10 *мл* гептана (**VI**), переосаждают из щел. р-ра к-той, получают 0,09 *г* 5-(1′-этилпентил)-гидантоина (**VII**) A_1, т. пл. 140—141° (из воды), и 0,8 *г* α-этилкапроновой к-ты (**VIII**), амид, т. пл. 104—105°. Из кислого р-ра выделяют 0,75 *г* **IV** (A_1). Из эфир. р-ра получают 9 *г* масла, из которого при добавлении эфира выпадают 1,2 *г* **IV** A_1. Из фильтрата при добавлении **VI** выделяют еще 0,2 *г* **IV** A_1, а через несколько часов выделилось 1,19 *г* 5-(1′-этилпентил)-1-карбометоксиглиоксалидона A_1, т. пл. 84,5—85° (из эф.+ петр. эф.). После кипячения с 20%-ным р-ром NaOH получают **IV** A_1. Омылением остатка после отделения глиоксалидонов установлено образование HCN (**IX**), NH_3 (**X**) и α-этилгексаналя (**XI**). В аналогичных условиях из 11 *г* γ-этил-β-(N-карбэтоксиамино)-каприловой к-ты (изомер A_2) получают 0,072 *г* **VII** A_2, т. пл. 172° и 0,17 *г* **VIII**. Из эфир. р-ра получают 1,15 *г* 5-(1′-этилпентил)-1-карбоэтоксиглиоксалидона (**XII**) A_2, т. пл. 88° (из эф.); после щел. омыления **XII** получают **IV** A_2. Омылением остатка установлено образование **IX, X, XI**. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 12681.

И. Мильштейн

22880. **Производные бутадиен-1,3-карбоновой-2 кислоты. Брауде, Эванс** (Derivatives of Buta-1: 3-diene-2-carboxylic acid. Braude E. A., Evans E. A.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3238—3240 (англ.)

Пиролизом ацетата метилового эфира 2-метил-2-оксибутен-2-овой к-ты (**I** — к-та) получен димер к-ты $CH_2{=}CH{-}C(COOH){=}CH_2$, которому авторы на основании физ. свойств и ИК- и УФ-спектров придают строение 1-винил-1,4-дикарбоксициклогексена-4 (**II**). Попытки получить 3-карбоксипентадиен-1, 3 и 3-карбокси-4-метилпентадиен-1,3 окончились неудачей из-за невозможности дегидратировать $CH_2{=}CHC(OH)(C_2H_5)COOCH_3$ (**III**) и 3-циано-4-метилпентандиол-2,3 (**IV**). Смесь 90 *г* $CH_2{=}CHCOCH_3$, 60 *мл* HCN, 4 *г* KOH и 3 *г* NaCN оставляют на 12 час. при 5—10°; подкисляют H_3PO_4, перегонкой выделяют 35 *г* $CH_2{=}CHC(OH)(CN)CH_3$, т. кип. 72—74°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4248, который (34 *г*) после нагревания (90°, 40 мин.) 100 *мл* конц. HCl и этерификации CH_2N_2 дает 23 *г* метилового эфира **I**, т. кип. 53—54°/8 *мм*, $n^{21}D$ 1,4348. 4 *г* ацетата метилового эфира **I**, т. кип. 71—72°/8 *мм*, пропускают 10 мин. при 500° через колонку, наполненную стеклянными спиралями, продукт кипятят с 20 *мл* 12%-ного KOH и 10 *мл* CH_3OH, разбавляют водой, подкисляют, извлекают эфиром 0,9 *г* **II**, т. пл. 228° (из ацетона-петр. эфира), **II** с CH_2N_2 дает диметиловый эфир **II**, т. кип. 106—108°/0,1 *мм*, $n^{23}D$ 1,4918. Смесь 15 *г* $CH_2{=}CHCOC_2H_5$ (т. кип. 102°/740 *мм*, $n^{20}D$ 1,4192), 50 *мл* C_6H_6, 12 *мл* HCN, 0,3 *г* KCN через 3 часа (0°) подкисляют H_3PO_4, в-во из бензольного слоя кипятят 45 мин. с 30 *мл* конц. HCl, разбавляют водой и эфиром извлекают 0,6 *г* $CH_2{=}CHC(OH)(C_2H_5)COOH$, т. пл. 56—57° (из пентана), с CH_2N_2 получают **III**, т. кип. 56°/10 *мм*, $n^{16}D$ 1,4358. 40 *г* лактонитрила перемешивают 35 час. при 20° с *изо*-C_3H_7MgBr (из 3,3 *г* Mg) в 700 *мл* эфира, а затем 6 час. с 600 *мл* 6 н. HCl получают 2-окси-4-метилпентанон-3 (**V**), выход 58%, т. кип. 51—53°/11 *мм*, $n^{21}D$ 1,4208; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 151—152° (из водн. CH_3OH); семикарбазон, т. пл. 208° (из воды). При стоянии (0°, 12 час.) 20 *г* **V** с 20 *мл* HCN, 1 *г* KCN и $(C_2H_5)_3N$, подкислении H_2SO_4 и перегонке получен **IV**, выход 57%, т. кип. 60—68°/10^{-5} *мм* (баня), $n^{20}D$ 1,4554. Даны спектры поглощения полученных в-в.

И. Л. Котляревский

22881. **Синтезы и реакции бромированных N-метилоламидов. Фьюэр, Белло** (The synthesis and reactions of brominated N-methylolamides. Feuer Henry, Bello Jake), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4367—4369 (англ.)

Бромированием метакриламида (I) получен 2,3-дибромизобутирамид (II), действием CH_2O в присутствии NaOH он превращен в N-метилол-2,3-диброизобутирамид (III). Попытка аналогичного синтеза N-метилол-2, 3-дибромпропионамида (IV) из 2,3-дибромпропионамида (V) и CH_2O не удалась. На свету в присутствии HBr, а также в темноте в присутствии Br_2 и при полном отсутствии III превращается в N,N'-метилен-*бис*-(2,3-дибромизобутирамид) (VI), в присутствии J_2 этого превращения не происходит. Предположено, что образование VI при бромировании N-метилолметакриламид (РЖХим, 1955, 34380) проходит через промежуточную стадию III. Положение атомов Br в III и VI установлено их гидролизом в присутствии конц. HCl в 2,3-дибромизомасляную к-ту, т. пл. 48—49°; 0,2 моля I в 300 *мл* CCl_4 бромируют 0,21 моля сухого Br_2, выход II 30 *г*, т. кип. 116°/2 *мм*, т. пл. 53—54° (из CH_2Cl_2). Смесь 0,05 моля II, 0,062 моля 37%-ного CH_2O и три кусочка NaOH растворяют в спирте, через 16 час. (при 25°) получают III, выход 50,9%, т. пл. 125—126° (из этилацетата или ацетона). 0,0073 моля III в 100 *мл* CH_2ClCH_2Cl (VII) насыщают HBr при 25°, и через час отделяют VI, выход 55%. Смесь 0,0036 моля III, 20 *мл* VII и 1 капли конц. H_2SO_4 кипятят 15 мин. и упаривают до 10 *мл*; выход VI 94%. Смесь 0,0073 моля III и 0,006 моля Br_2 оставляют в темноте 12 час. при 25°, Br_2 удаляют в темноте и получают VI, выход 86%, т. пл. 204—206° (из VII). В р-р 0,0077 моля IV в 20 *мл* VII добавляют 1 каплю конц. H_2SO_4 и кипятят 15 мин. Получен N, N'-метилен-*бис*-(2,3-дибромпропионамид), выход 55%, т. пл. 207—208° (из VII). Р-р 0,57 моля акриламида в 100 *мл* CCl_4 бромируют 0,5 моля Br_2; выход V 63%, т. пл. 132—133° (из абс. сп.).

К. Пузицкий

22882. Некоторые реакции конденсации эфиров алифатических нитрокарбоновых кислот. Беликов В. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 7, 855—862

При попытке разделить перегонкой предполагаемые диастереоизомеры этилового эфира α-нитро-β-оксимасляной к-ты (I) (РЖХим, 1954, 42880) происходит частичная дегидратация I с образованием этилового эфира α-нитрокротоновой к-ты (II). Гидрирование I над скелетным Ni приводит к неисследованному амину $C_8H_{16}O_3N$ (III); гидрирование над $Pd/BaSO_4$ в присутствии $(COOH)_2$—к оксалату этилового эфира треонина (IV) и $HOOCCOONH_4 \cdot H_2O$. Этиловый эфир моноцианэтилнитроуксусной к-ты (V) в р-ре пиридина гидрируется над $Pd/BaSO_4$ до оксима этилового эфира α-кето-γ-цианмасляной к-ты, выделенного в виде O-бензоильного производного (VI). Омыление этилового эфира дицианэтилнитроуксусной к-ты (VII) водно-спиртовым NaOH проходит с декарбоксилированием и приводит к γ-нитропимелонитрилу (VIII). С целью изучения взаимного влияния NO_2- и ROOC-групп получены (для сравнения с этиловым эфиром нитроуксусной к-ты (IX)) метиловые эфиры β-нитропропионовой (X) (из метилового эфира β-бромпропионовой к-ты (XI) и $AgNO_2$) и γ-нитромасляной к-ты (XII). Приведенные в литературе данные о получении этилового аналога X (Lewkowitsch J., J. prakt. chem., 1879, (2), 20, 159) ошибочны. Попытки получить β-нитропропионовую к-ту из триэтилового эфира 1-нитро-1,1,2-этантрикарбоновой к-ты (XIII) были безуспешны. Конденсации X с CH_3CHO в присутствии K_2CO_3 и XII с CH_3CHO в присутствии анионита и K_2CO_3 приводят к метиловым эфирам β-нитро-γ-оксивалериановой (XIV) и, соответственно, γ-нитро-δ-оксикапроновой (XV) к-т; моноцианэтилирование X и XII протекает значительно легче, чем в случае IX. Продукт конденсации IX с CH_3CHO (РЖХим, см. выше) при перегонке на колонке (30 *см*) при 5 *мм* и затем в обычных условиях дает I, т. кип. 89—91/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4392, и II, т. кип. 81,5—82°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4498, d_4^{20} 1,1469. 3,5 *г* I, 2,5 *г* $(COOH)_2$ и 3,5 *г* 5%-ного $Pd/BaSO_4$ в 10 *мл* диоксана гидрируют в качающемся автоклаве (20°, начальное давл. H_2 127 *ат*) 20 час. и получают смесь IV, т. пл. 111—112° (из метилэтилкетона) и $HOOCOONH_4 \cdot H_2O$, т. пл. 205—206°. Гидрируют 8 *г* I в 6 *мл* спирта над скелетным Ni (20°, начальное давл. H_2 140 *ат*) 5 час., получают III, выход 0,76 *г*, т. кип. 88—89°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4337, d_4^{20} 0,9955. Гидрируют в автоклаве 0,027 моля V в 10 *мл* пиридина над 1 *г* 5%-ного $Pd/BaSO_4$ (7 час. при ~20° и 1 час при ~100°), фильтруют и добавляют при охлаждении 0,054 моля C_6H_5COCl, затем 40 *мл* воды и 20 *мл* спирта, выделяют VI, выход 4,1 *г*, т. пл. 95,5—96,5° (из 60%-ного сп.). К 0,05 моля VII в 40 *мл* спирта добавляют при охлаждении 0,055 моля NaOH в водн. спирте, нагревают несколько минут, фильтруют, маточный р-р оставляют на 2 дня, подкисляют разб. HCl; общий выход VIII 78%, т. пл. 64,6—64,9° (из сп.). 0,06 моля XI, несколько *г* песка и 0,065 моля $AgNO_2$ нагревают при 60—65° (перемешивание) 2 часа, X извлекают эфиром, выход 50%, т. кип. 68°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4350, d_4^{20} 1,2486. Из 0,18 моля XI и 0,195 моля $AgNO_2$ в 30 *мл* C_6H_6 (58°, 15 час.; затем еще 10 час. с 9,5 *г* $AgNO_2$) получают X с выходом 70%. К 0,03 моля X в 5 *мл* спирта добавляют (10°) 4 *мл* CH_3CHO и водн. р-р 0,1 *г* K_2CO_3, разбавляют водой, добавляют еще 3,5 *мл* CH_3CHO, нагревают 10 мин. при 50°, дихлорэтаном извлекают XIV, выход 57%, т. кип. 133°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4608, d_4^{20} 1,2579. К 0,03 моля X и 1,7 *г* $CH_2{=}CHCN$ добавляют катализатор (разлагают этилатом Na 0,5 *г* бензолсульфоната триметилфениламмония), подкисляют конц. HCl, метиловый эфир β-нитро-δ-цианвалериановой к-ты извлекают дихлорэтаном, выход 0,5 *г*, т. кип. 162—170°/1 *мм*, $n^{22}D$ 1,4638. 1,5 *г* XII, 6 *г* 40%-ного р-ра CH_3CHO в спирте и 0,1 *г* K_2CO_3 в 5 *мл* воды + 2 *мл* спирта оставляют на ночь, нагревают 1 час при 50°, подкисляют H_2SO_4 (1 : 1), XV извлекают эфиром, выход 0,62 *г*, т. кип. 135—137°, $n^{20}D$ 1,4777, d_4^{20} 1,0811. Встряхивают 2 *г* XI с 10 *г* 40%-ного р-ра CH_3CHO в CH_3OH и 0,5 *г* анионита 6 час., оставляют на ночь, осадок промывают эфиром, получают XV, выход 1,2 *г*. К 0,034 моля XII и 0,06 моля акрилонитрила добавляют р-р CH_3ONa при т-ре не выше 25°, подкисляют конц. HCl и метиловый эфир-γ-нитро-ε-цианкапроновой к-ты извлекают дихлорэтаном, выход 2,1 *г* (неочищ), т. кип. 161—163°/1 *мм*, $n^{30}D$ 1,4588, d_4^{30} 1,1901. К смеси 50 *г* дымящей HNO_3 и 40 *г* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют по каплям 36 *г* этилового эфира 1,1,2-этантрикарбоновой к-ты (50°), выливают в 1 *л* воды, через 1,5 часа экстрагируют эфиром, 30 *г* остатка после отгонки р-рителя нагревают (~100°) с 100 *мл* конц. HCl 1 час, XIII извлекают эфиром, выход 9 *г* (неочищ.), т. кип. 150—151°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4450, d_4^{20} 1,2068.

О. Охлобыстин

22883. Получение *цис*- и *транс*-1,4-динитроксибутанов-2. Фишбейн, Таллаган (The preparation of *cis*- and *trans*-1,4-dinitroxy-2-butene. Fishbein Leon, Gallaghan John A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1218—1220 (англ.)

Взаимодействие *транс*-форм соединений $BrCH_2CH = CHCH_2Br$ (I) и $ClCH_2CH = CHCH_2Cl$ (II) с $AgNO_3$ в CH_3CN приводит к образованию *транс*-формы $O_2NOCH_2CH = CHCH_2ONO_2$ (III). *Цис*-II в аналогичных условиях дает *цис*-III. Нитрование *транс*- и *цис*-форм $HOCH_2CH = CHCH_2OH$ (VI) протекает также без изменения конфигурации и приводит к образованию соответствующих *транс*- и *цис*-III. Конфигурация *транс*-III доказана идентификацией продукта бромирования *транс*-III с *мезо*-формой $O_2NOCH_2CHBrCHBrCH_2ONO_2$ (V), полученной нитрованием *мезо*-формы $HOCH_2CHBrCHBrCH_2OH$ (VI). *Цис*-III дает дибромид,

идентичный *dl*-V. Конфигурации V подтверждены частичным расщеплением *dl*-V с помощью бруцина. Расщепление *мезо*-V не дало оптически активного продукта. Р-ции I и II с $AgNO_3$ не сопровождаются аллильной перегруппировкой. 0,1 моля *транс*-I в 25 *мл* CH_3CN прибавляют (1 час, 0°) при перемешивании к р-ру 0,3 моля $AgNO_2$ в 100 *мл* сухого CH_3CN, смесь оставляют 4 часа при 0° и 12 час. при 20°, фильтруют, концентрируют и выливают в 200 *мл* дистилл. воды, извлекают *транс*-III, выход 78%, т. кип. 82—83°/2 *мм*, т. пл. —26,2°, $n^{20}D$ 1,4698, $n^{25}D$ 1,4678, d_4^{25} 1,3658. ΔH_c — 535,2 *ккал/моль* при 25°. Аналогично *транс*-II дает *транс*-III, выход 80%, т. кип. 82°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4698. 0,05 моля *транс*-IV в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют по каплям (~45 мин., —20°) к 0,2 моля 98%-ной HNO_3 в 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$. Смесь через 2 часа (—20°) нагревают до 5° (1 час) и выливают на лед, CH_2Cl_2 извлекают *транс*-III, выход 72%, т. кип. 82—83°/2—3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4692. *Цис*-II с $AgNO_3$ в CH_3CN дает *цис*-III, выход 75%, т. кип. 86—87°/2—3 *мм*, т. пл.—49,2, $n^{20}D$ 1,4721, $n^{25}D$ 1,4700, d_4^{25} 1,3736, ΔH_c — 543,0 *ккал/моль* при 25°. *Цис*-IV нитруют до *цис*-III, выход 80%, т. кип. 69—70°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4714. 0,02 моль *мезо*-IV прибавляют (30 мин., —20°) при перемешивании к 6,7 *мл* конц. HNO_3 в 34 *мл* конц. H_2SO_4, через 10 мин. (—20°) нагревают 3 часа до —10° и выливают смесь на лед, выход *мезо*-V 61%, т. пл. 62—63° (из петр. эф.). *dl*-V получают нитрованием *dl*-VI в аналогичных условиях, выход 83%, т. кип. 120° 1—2 *мм*, т. пл. 12,8°, $n^{20}D$ 1,5331. 0,025 моля Br_2 в 25 *мл* $CHCl_3$ прибавляют (~1 час, —40°) к 0,0225 моля *транс*-III в 25 *мл* $CHCl_3$, смесь выдерживают 1 час при —45° и 12 час. при т-ре сухого льда, выход *мезо*-V 98,7%. 0,01 моля $C_5H_5N \cdot Br_2$ прибавляют постепенно к 0,01 моля *транс*-III в 50 *мл* лед. CH_3COOH, смесь нагревают 5 мин. на водяной бане и выливают в 100 *мл* воды, эфиром и $CHCl_3$ извлекают *мезо*-V, выход 92%. Бромированием *цис*-III Br_2 в $CHCl_3$ (выдержка 4 часа при —40° и 60 час. при 0°) приводит к *dl*-V, выход 53%, т. кип. 115—116°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5333. *Цис*-III и $C_5H_5N \cdot Br$ CH_3-$COOH$ (6 дней выдержки в темноте, извлечение CH_2Cl_2 и эф.) дает *dl*-V, выход 92%. Охлажд. р-р 0,0074 моля (3,45 *г*) бруцина в 15 *мл* CH_2Cl_2 постепенно прибавляют к 0,022 моля (7,5 *г*) *dl*-V в 15 *мл* CH_2Cl_2 при —15°. Смесь выдерживают 10 мин. при —15° и 16 час. при 0°, соль бруцина осаждают петр. эфиром, из маточного р-ра выделяют V, выход 3,3 *г*, т. кип. 115—116°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5328, $\alpha^{25}D$ +6,26. Е. Цветков

22884. Органические нитраты как полупродукты синтеза. Получение нитратов и некоторые реакции. Паттисон, Браун (Organic nitrates as synthetic intermediates. Preparation of nitrates and some representative reactions. Pattison F. L. M., Brown G. M.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 7, 879—884 (англ.)

С целью изучения возможности применения нитроэфиров в органич. синтезе (по аналогии с сульфонатами) получен ряд нитратов $RONO_2$ действием $AgNO_3$ на галоидные алкилы и, для сравнения, действием HNO_3 на спирты. Показано, что при действии KJ, NaCN, KSCN, NaBr и $(NH_2)_2CS$ на $RONO_2$ происходят обменные р-ции с удовлетворительными выходами. Обмен NO_2-группы в $C_6H_{13}ONO_2$ (I) на F действием KF происходит с выходом 10—15%; в ω-галоиднитратах замещаются и Cl и NO_2-группа. Нитриты для обменных р-ций, по-видимому, непригодны: в то время как I с KJ гладко дает $C_6H_{13}J$ (II), $C_6H_{13}ONO$ в условиях опыта омыляется. Кипятят 0,21 моля $Cl(CH_2)_3OH$ и 0,42 моля NaJ в безводн. ацетоне (200 *мл*) 13 час., получают $J(CH_2)_3OH$, выход 50%, т. кип. 105°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,5480. $RONO_2$ получают четырьмя способами: способ А (из RCl). 0,63 моля $C_6H_5CH_2Cl$ добавляют к 0,76 моля $AgNO_3$ в 150 *мл* безводн. CH_3CN (10 мин.), кипятят 50 мин., фильтруют и отгоняют р-ритель (т-ра <90°); получают $C_6H_5ONO_2$ (III), выход 70%, т. кип. 101—104°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,5179. Способ Б (из RBr). 0,51 моля *н*-$C_6H_{13}Br$ добавляют к р-ру 0,68 моля $AgNO_3$ в 110 *мл* CH_3CN, оставляют при ~ 20° на 15 час., фильтурют, кипятят 1 час, получают I, выход 83%, т. кип. 66—70°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4174. Способ В (из RJ). 0,23 $J(CH_2)_4F$ (IV) медленно добавляют к 0,25 моля $AgNO_3$ в 60 *мл* CH_3CN (0°) выдерживают при 20° 19 час., получают $F(CH_2)_4ONO_2$ (V), выход 75%, т. кип. 74—77°/19 *мм*, $n^{25}D$ 1,4060. Способ Г (из ROH и HNO_3). К охлажд. до 0° смеси 76,8 *мл* конц. H_2SO_4, 76,8 *мл* HNO_3 (*d* 1,42) и 2,5 *г* мочевины добавляют 0,6 моля *н*-C_4H_9OH (1 *мл* в мин., перемешивание), перемешивают 15 мин. и разбавляют водой; получают *н*-C_4H_9ONO (VI), выход 74%, т. кип. 130—132°, $n^{25}D$ 1,4036. Получены (перечисляются в-во, способ получения выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$): $CH_2{=}CHCH_2ONO_2$, А, 33, (Б, 49), 104—106/760, 1,4120; $HO(CH_2)_3ONO_2$, А, 49, (В, 76), 103—104/16, 1,4378; VI, Б, 54, (В, 61); V, Б, 68; $Cl(CH_2)_4ONO_2$, В, 64, 92—93/11, 1,4541; I, В, 77, (Г, 73); $F(CH_2)_6ONO_2$, Б, 28, 112/28, 1,4179; *н*-$C_{10}H_{21}ONO_2$, Г, 59, 127—128/12, 1,4328; *н*-$C_{12}H_{25}ONO_2$, Г, 67, 143—144/5, 1,4380, 0,054 моля I и 0,108 моля NaJ кипятят в 40 *мл* безводн. ацетона 27 час., получают II, выход 84%, т. кип. 60—63°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4894. 0,068 моля I, 0,07 моля NaCN и 20 *мл* этиленгликоля кипятят 2 часа (перемешивание), получают *н*-$C_6H_{13}CN$, выход 77%, т. кип. 98°/39 *мм*, $n^{25}D$ 1,4135. 0,044 моля V, 0,132 моля KSCN и 50 *мл* спирта кипятят 12 час., получают $F(CH_2)_4SCN$, выход 57%, т. кип. 100—101°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,4611. 0,039 моля III, 0,117 моля NaBr и 125 *мл* ацетона кипятят 26 час., получают $C_6H_5CH_2Br$, выход 64%. 0,1 моля III, 0,095 моля $(NH_2)_2CS$ и 20 *мл* спирта нагревают 4,5 часа, получают нитрат бензилизотиурония, т. пл. 120—120,5° (из воды), растворяют его в р-ре 0,2 моля NaOH в 80 *мл* воды, кипятят 4 часа, подкисляют 3 н. HCl и получают $C_6H_5CH_2SH$, выход 32%. Получены также из соответствующих нитратов (приводится в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$): $CH_2{=}CHCH_2J$, 62; $HO(CH_2)_4J$, 60, 99—100/20, 1,5480; IV, 63, 53—54/13, 1,4940; $C_6H_5CH_2J$, 76, $CH_2{=}CHCH_2CN$, 31; $F(CH_2)_4CN$, 45, 72/10, 1,3963; $C_6H_5CH_2CN$, 68; $CH_2{=}CHCH_2SCN$, 33; $HO(CH_2)_3SCN$, 35, 143—144/14, 1,4688; $C_6H_{13}SCN$, 86; $C_6H_5CH_2SCN$, 86. О. Охлобыстин

22885. О хлорировании 1-нитробутана. Эмр (O chloraci 1-nitrobutanu. Emr A.), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 668—670 (чеш.)

При хлорировании 1-нитробутана (I) с УФ-освещением образуются приблизительно одинаковые кол-ва 1-нитро-3-хлорбутана (II) и 1-нитро-4-хлорбутана (III), но не 1-нитро-2-хлорбутан. При хлорировании свежего I образуется смесь II и III с 35%-ным выходом, при хлорировании регенерированного I выход повышается до 63%. II и III при р-ции Нефа дают соответственно кротоновый альдегид (IV) и 4-хлорбутиральдегид (V), чем определяется их строение. 135 *г* I в присутствии 4,6 *г* P_2O_5 в кварцевой колбе при облучении УФ-светом насыщают Cl_2 (2 часа, 45—55°), выливают в воду, дистилляцией и повторным хлорированием регенерированного I получают смесь II и III, общий выход 67%, т. кип. 70—110°/12 *мм*. Перегонкой 120 *г* этой смеси получают 42,3 *г* II, т. кип. 88°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4504, d_0^{20} 1,1877, и 33,4 *г* III, т. кип. 106°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4585, d_0^{20} 1,2151. Р-р Na-соли *аци*-формы II, полученной взбалтыванием 1 *г* II с 12 *мл* 1 н. NaOH в течение 30 мин. при 0°, прибавляют к 25 *мл* 17 н. H_2SO_4, извлекают эфиром, из вытяжки осаждают (1 *г* 2,4-динитро-

фенилгидразина в 30 *мл* спирта и 3 *мл* конц. HCl) 2,4-динитрофенилгидразон **IV**. Аналогично из **III** получен 2,4-динитрофенилгидразон **V**, т. пл. 135° (из сп.).

Karel Hejno

22886. Четвертичные нитраты аммония. Часть II. Реакции нитратоалкиловых эфиров, аминов, амидов и уретанов с третичными аминами и родственными соединениями. Лейн (Quaternary ammonium nitrates. Part II. Reactions of nitratoalkyl ethers, amines, amides and urethanes with tertiary amines and related compounds. Lane E. S.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2006—2010 (англ.)

2-бутоксиэтиловый эфир азотной к-ты (**I**) с $(CH_3)_3N$ (**II**), диэтиленгликолевый диэфир (**III**) и триэтиленгликолевый диэфир (**IV**) азотной к-ты с пиридином (**V**) дают обычные нитраты четвертичных аммониевых оснований. Нитраты моно-(**VI**), ди-(**VII**), три-(**VIII**)-этаноламинов и N-метилдиэтаноламина (**IX**) также нормально реагируют с **V** (то же и **VIII** с **II**). N-2-оксиэтиламид стеариновой к-ты (**X**) гладко этерифицируется HNO_3 в $(CH_3CO)_2O$ до нитратоэтиламида (**XI**); этим же способом из соответствующих оксисоединений получены N,N′-ди-(2-нитратоэтил)-амиды к-т: $(COOH)_2$, т. пл. 148° (**XII**), малоновой, т. пл. 101°, янтарной т. пл. 98°, адипиновой, т. пл. 89°, себациновой, т. пл. 97,5°, декандикарбоновой-1,10, т. пл. 100°, и гексадекандикарбоновой-1,16, т. пл. 110°; N,N′-ди-(3-нитратопропил)-амиды к-т: $(COOH)_2$ (**XIII**), т. пл. 122°, янтарной, т. пл. 101°, и N,N′-ди-(3-нитратобутил)-оксамид (**XIV**), т. пл. 100,5°. Из N,N¹-ди-(нитратоалкил)-амидов и соответствующих третичных аминов синтезированы динитраты и дипикраты N,N′-ди-(2-пиридинийэтил)-амидов к-т: $(COOH)_2$, т. пл. 210° и 245°, янтарной, масло и т. пл. 168°, и себациновой, т. пл. 114° и 180°, дипикрат N,N′-ди-(2-пиридинийэтил)-амида адипиновой к-ты, т. пл. 114,5°, диметопикрат N,N′-ди-[2-(циклогексилметиламино)-этил]-оксамида, т. пл. 161°, диметонитрат и диметоперхлорат N,N¹-ди-(3-диметиламинопропил)-оксамида, т. пл. 230° и 282°; **XIII** с $(NH_2)_2CS$ дает динитрат N,N′-оксамидо-*бис*-(3-тиуронийпропила) т. пл. 211° (разл., из сп.), дипикрат, т. пл. 258° (разл.), а **XIV** — только нитрат N-(3-нитратобутил)N′-(3-тиуронийбутил)-оксамида, пикрат, т. пл. 229—230° (разл.). Описано также получение нитрата этилди-(*о*-метоксифенил)-метилфосфония, т. пл. 154—156° (из сп.-ацетона); пикрат, т. пл. 136—137° (разл.), из этилнитрата и ди-(*о*-метоксифенил)-метилфосфина. **I** (Desseighe, Bull. Soc. chim. France, 1946, 98) нагревают со спирт. р-ром **II** (2 часа, 100°), получают нитрат 2-бутоксиэтилтриметиламмония, бесцветное масло. **III** кипятят 2 часа с 10-кратным избытком **V**, получают динитрат 3-оксапентаметилен-*бис*-пиридиния, т. пл. 45—46° (из ац.); дипикрат, т. пл. 110°. Аналогично из **IV** и **V** получают динитрат 3,6-диоксаоктаметилен-*бис*-пиридиния, сироп; дипикрат, т. пл. 117—119°. 5 *г* **VI** · HNO_3 и 10 *г* **V** кипятят в 50 *мл* спирта 30 мин., получают динитрат 2-пиридинийэтиламмония, т. пл. 114° (из 90%-ного сп.); дипикрат, т. пл. 226° (разл.). Дипикрат 2-хинолинийэтиламмония, т. пл. 239°. Аналогично из **VII** получают тринитрат ди-(2-пиридинийэтил)-аммония, т. пл. 146—147°; трипикрат, т. пл. 211—212° (разл.); триперхлорат, т. пл. 176° (разл.); из **VIII** — тринитрат три-(2-пиридинийэтил)-амина, т. пл. 100—103°; тетраперхлорат при нагревании взрывает. **VIII** · HNO_3 нагревают со спирт. р-ром **II**, получают тетранитрат три-(2-триметиламмонийметил)-аммония, т. пл. 143—146°. Из **IX** и **V** при 100° получают динитрат 3-метил-3-азапентан-1,5-*бис*-пиридиния, трипикрат, т. пл. 160°. N,N′-ди-(оксиалкил)-диамиды получают по описанному методу (Rauscher, Clark, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 438), а также кипячением соответствующей к-ты с 50%-ным избытком оксиалкиламина. Получены: N,N′-ди-(3-оксипропил)-оксамид, т. пл. 122°; N,N′-ди-(3-оксибутил)-оксамид (**XV**), т. пл. 112—112,5°; N,N′-ди-(-1-оксиметил-1-метилэтил)-оксамид, т. пл. 185—186°; N,N′-ди-(3-оксипропил)-сукцинамид, т. пл. 138—140°; N,N′-ди-(2-оксиэтил)-малеамид, т. пл. 99; N,N′-ди(2-оксиэтил)-декандиамид-1,10, т. пл. 151—152°; N,N′-ди-(2-оксиэтил)-гексадекандиамид-1,16, т. пл. 156°. 3-оксипропилстеарамид (из стеариновой к-ты и 3-аминопропанола), т. пл. 83—84°. 16 *г* **X** постепенно добавляют к смеси 14,1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 6,5 *г* дымящей HNO_3 (перемешивание, т-ра $< 5°$), нагревают до 30° и выливают в воду; **XI**, выход колич., т. пл. 68,5—69° (из сп.). Аналогично получают 3-стеарамидопропилнитрат, т. пл. 63—65°. 20 *г* **XV** постепенно добавляют к смеси 23 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 *мл* дымящей HNO_3 (т-ра $< 0°$, перемешивание), разбавляют HNO_3 (*d* 1,42) до полного растворения **XV**, смесь выливают в воду и нейтрализуют Na_2CO_3, получают **XIV**, т. пл. 100,5° (из сп.) 10 *г* **XI** нагревают с 25 *мл* **V** 8 час.(~100°), отгоняют избыток **V** и получают нитрат 2-стеарамидоэтилпиридиния, воскообразное в-во без определенной т-ры плавления, то же нитрат 3-стеарамидопропилпиридиния и нитрат бензилдиметил-(3-стеарамидопропил)-аммония. 2,66 *г* **XII** кипятят с 1,12 *г* KOH в 30 *мл* CH_3OH 1 час., фильтруют, получают ди-(Δ^2-1,3-оксазолинил-2), т. пл. 211° (из толуола). 15 *г* N,N′-ди-(2-оксиэтоксикарбонил)-этилендиамина (**XVI**) (Chabrier и др., C. r. Acad. Sci., **1952, 235,** 376) добавляют к смеси 23 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 11 *мл* дымящей HNO_3 (т-ра $< 5°$), разбавляют 15 *мл* HNO_3 (*d* 1,42), выделяют N,N′-динитро-N,N′-ди-(2-нитратоэтоксикарбонил)-этилендиамин, т. пл. 80—81° (из CH_3OH). Смесь 5 *г* **XVI** и 12 *мл* дымящей HNO_3 (т-ра $< 5°$) выливают в р-р Na_2CO_3, получают N,N¹-динитро- N,N′ - ди- (2-оксиэтоксикарбонил)- этилендиамин, т. пл. 91—92°. Часть I см. РЖХим, 1953, 6395.

О. Охлобыстин

22887. 2-метилбутен-2-нитрозохлорид и его производные. Торн (2-Methylbut-2-ene nitrosochloride and its derivatives. Thorne N.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2587—2589 (англ.)

Нитрозохлорид $ClC(CH_3)_2CHCH_3NO$ (**I**) легко перегруппировывается в $ClC(CH_3)_2C(CH_3) = NOH$ (**II**), который при нагревании с водой образует $HOC(CH_3)_2$-$COCH_3$ (**III**), последний при этерификации CH_3OH дает 2-метокси-3-метил-2,3-эпоксибутан (**IV**). Полученный нагреванием **I** с C_2H_5ONa оксим $CH_2 = C(CH_3)$-$C(CH_3) = NOH$ (**V**) при гидролизе дает **III**. К смеси 30 *г* $C(CH_3)_2 = CHCH_3$ и 50 *мл* амилнитрита за 1,5 часа при 0° добавляют 50 *мл* конц. HCl, полученный **I** (29 *г*) промывают холодным спиртом, т. пл. 76°. 5 *г* **I** кипятят несколько минут с 50 *мл* спирта, получают 4,5 *г* **II**, т. пл. 50°. 19 *г* **I** и 400 *мл* воды кипятят 1,5 часа, с паром отгоняют 200 *мл* в-ва, из которого эфиром извлекают 6,4 *г* **III**, т. кип. 138—140°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 192° (из бал.); *n*-нитробензоильное производное, т. пл. 194° (из этилацетата). **III** с CH_3MgJ дает пинакон. Р-р 7 *г* **III** и HCl (газа) в 25 *мл* CH_3OH через 4 часа перегоняют, получают 2 *г* **IV**, т. кип. 85°/100 *мм*, т. пл. 23°. Смесь р-ра 33 *г* **I** в 90 *мл* спирта и р-ра 5,7 *г* Na в 100 *мл* спирта кипятят 2 часа и с паром отгоняют 18 *г* **V**, т. кип. 102—104°/15 *мм*, т. пл. 68°. При кипячении 18 *г* **V** 1 час с 150 *мл* разб. H_2SO_4 получают 5 *г* **III**. Смесь 15 *г* $CH_2 = CHBrCH_3$, 3,3 *г* Mg, 70 *мл* эфира и 6,5 *г* CH_3CN нагревают 30 мин. и разлагают разб. H_2SO_4, эфиром извлекают $CH_2 = C(CH_3)COCH_3$, т. кип. 98—100°/762 *мм*, 36—38°/70 *мм*, $n^{20}D$ 1,4168, который при кипячении 3 часа с разб. H_2SO_4 дает **III**.

И. Котляревский

22888. Новый синтез алифатических аминов. Башкиров А. Н., Каган Ю. Б., Клигер Г. А., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 4, 774—776

Алкиламины синтезировали пропусканием смеси CO, H_2 (1 : 2) и NH_3 над промотированным Fe-катализатором. Наибольшее содержание аминов (т. кип. 48°/760 *мм* — 180°/10 *мм*) в продукте синтеза 25,0% (из них 82—96% первичных) получено из смеси 28,5% CO, 57,5% H_2 и 14,0% NH_3 при 240°, 60 *ат* и об. скорости 500 $час^{-1}$. При повышении давления от 60 до 200 *ат* содержание аминов увеличивается с 18 до 22%. При снижении об. скорости с 2000 до 500 $час^{-1}$ и повышении содержания NH_3 в исходном газе с 7 до 30% выход аминов увеличивается соответственно в 2 и 7 раз. К. Пузицкий

22889. **Каталитический синтез *н*-бутиламина на смешанных окисных катализаторах. Бельчев Ф. В., Шуйкин Н. И.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 8, 2218—2223

Изучалось каталитич. аминирование *н*-бутилового спирта (I) при 375—420°, молярном отношении $NH_3 : I = 4 : 1$ и объемной скорости 0,6, 0,75 и 0,9 над Al_2O_3, Al_2O_3 (95%) + Fe_2O_3 (5%) (II), Al_2O_3 (85%) + + Fe_2O_3 (15%) (III), Al_2O_3 (95%) + TiO_2 (5%) (IV) и Al_2O_3 (85%) + TiO_2 (15%) (V). Наиболее активным является катализатор III; в его присутствии при 405° и объемной скорости 0,75 получен катализат, содержащий 42,8% аминов (17,5% первичных, 20,5% вторичных и 4,8% третичных). Катализат, полученный при тех же условиях над Al_2O_3, содержал 37,2% аминов, над II — 22,3%, над IV — 33,4% и над V — 28,2%. Алюмо-титановый катализатор, будучи более активным, чем Al_2O_3 быстро снижал свою активность. II и III приготовляли осаждением соединенных р-ров азотнокислых Al и Fe разб. р-ром NH_3. IV и V готовили добавлением к $Al(OH)_3$ отдельно полученной $Ti(OH)_4$. К. Пузицкий

22890. **Синтез и дезаминирование ряда 1,3-аминоспиртов. Инглиш, Блисс** (The preparation and deamination of some 1,3-amino alcohols. English James, Jr, Bliss Arthur D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4057—4060 (англ.)

Синтезирован ряд 1,3-аминоспиртов $RR^1C(NH_2)CH_2C(OH)R^2R^3$ (I) и изучено их дезаминирование (ДА) под действием $NaNO_2$ в разб. CH_3COOH или H_2SO_4, при котором происходит разрыв молекулы с образованием карбонильных соединений по схеме $I \rightarrow RR^1C = CH_2 + R^2R^3CO$. Да I происходит не через стадию 1,3-диолов. Показано, что расщепляются только те I, у которых R и (или) R^1 — ароматич. радикал. Не подвергаются разрыву I, $R = R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = H$ (получен по Kohn, Monatsh., Chem., 1904, **25**, 135, выход 14%, т. кип. 81—85°/24 *мм*, $n^{26}D$ 1,4321); I, $R = R^2 = R^3 = CH_3$, $R^1 = H$ (Kohn, Lindauer, Monatsch. Chem., 1902, **23**, 74, выход 12%, т. кип. 120°/23 *мм*, т. пл. 35—36°); I, $R = R^1 = R^2 = H$, $R^3 = C_6H_5$ (получен восстановлением 0,1 моля бензоилацетонитрила $LiAlH_4$ в эфирно-бензольном р-ре, выход 40%, т. кип. 107—110°/0,5 *мм*, т. пл. 63—64°); I, $R = R^1 = H$, $R^2 = R^3 = C_6H_5$ (Adamson, J. Chem. Soc., 1949, 144; выход 30%, т. пл. 143—144,5°). Смесь 1 *г* I, 30 *мл* 50%-ной CH_3COOH (или 0,3 н. H_2SO_4), 0,7 *г* $NaNO_2$ и 5 *мл* воды оставляют на 6 час. при 20°, нейтрализуют и экстрагируют эфиром. При этом из I, $R = R^3C_6H_5$ и $R^1 = R^2 = H$ (II) получен C_6H_5CHO с выходом 11,8—18,9%; из I, $R = R^2 = R^3 = C_6H_5$, $R^1 = H$ (III) и I, $R = n\text{-}(CH_3O)C_6H_4$, $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = C_6H_5$ (IV) получен ацетофенон с выходами 18,5% и 22%. При ДА I, $R = C_6H_5$, $R^1 = R^2 = R^3 = H$ (V) выделено 5,2% CH_2O. Попытка получить промежуточное для синтеза 1,3-аминоспирта действием C_6H_5MgBr (VI) на метиловый эфир моноамида α,α-дифенилянтарной к-ты закончилась получением α, α, γ, -тетрафенилбутиролактона (выход 72%, т. пл. 197—198°). V получен восстановлением 0,06 моля этилового эфира β-аминогидрокоричной к-ты 0,18 моля $LiAlH_4$, в 245 *мл* эфира (перемешивание 15 мин.), разложение водой и экстракция горячим C_6H_6, выход 80%, т. кип. 117—118°/0,5 *мм*, т. пл. 74,5—75° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру 0,37 моля 3,5-дифенилизоксазола в 3,5 *л* CH_3OH за 6 час. при сильном перемешивании и 30—35° добавляют 7 *кг* 3%-ной амальгамы Na, через 30 мин. и 2 часа добавляют по 100 *мл* воды, перемешивают 12 час., декантируют, подкисляют, CH_3OH отгоняют, остаток разбавляют водой, промывают эфиром и щелочью осаждают смесь диастереомеров II, выход 80,6%, т. пл. 101—105°. При разделении II (см. РЖХим, 1954, 21618) получен α-II в виде шиффова основания с т. пл. 124—125° и β-II — шиффово основание, т. пл. 82—83°. Смесь 0,13 моля метилового эфира β-аминогидрокоричной к-ты, 0,13 моля лед. CH_3COOH и 0,27 моля $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час при 50°, выход метилового эфира β-ацетамидогидрокоричной к-ты (VII) 92%, т. пл. 90—91° (из бзл.-петр. эф.). Взаимодействием VI (из 7,8 *г* Mg) и 0,045 моля VII в 300 *мл* эфира и 60 *мл* C_6H_6 (кипячение 2 часа) получен 1,1,3-трифенил-3-ацетамидопропанол-1 (VIII) (выход 53%, т. пл. 205—205,4° из сп.), который (0,024 моля) при кипячении 24 часа с 10%-ным KOH (60 *мл*) дает III с выходом 83%, т. пл. 154—155° (из CH_3OH). Так же как VII, VIII и III из метилового эфира β-(*n*-анизил)-β-аминопропионовой к-ты получены метиловый эфир β-(*n*-анизил)-β-ацетамидопропионовой к-ты, выход 95%, т. пл. 95,5—96° (из бзл.-петр. эф.); 1,1-дифенил-3-(*n*-анизол)-3-ацетамидопропанол-1, выход 40%, т. пл. 227—227,5°; и IV, выход ~100%, т. пл. 167—168°. И. Котляревский

22891. **Реакции хлорамина с безводными первичными и вторичными аминами. Омитанский, Келмерс, Шелмер, Сислер** (Reactions of chloramine with anhydrous primary and secondary amines. Omietanski George M., Kelmers A. Donald, Shellman Richard W., Sisler Harry H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 3874—3877 (англ.)

Хлорамин (I) при взаимодействии с безводн. аминами образует замещ. гидразины $RNHNH_2$ (II) и R_2NNH_2 (III). 0,039 моля I пропускают за 1 час в 100 *мл* амина, фильтруют, амин отгоняют, в остатке получают хлоргидрат II (или III), который иногда выделяют в виде производного. Получены следующие II (приведены R, т-ра р-ции °C, выход II в %, производное и его т. пл. °C): CH_3, —25, 49, трибензаль, 99—103; C_2H_5 (IV) от —25 до —45, 68, сульфат, 118—122; *изо*-C_3H_7, —20, 50, дибензоил, 165,5—166; III (обозначения те же): CH_3, —30, 71, оксалат, 143—144, *изо*-C_3H_7, —10, до 0, —, оксалат, 132—133, $(CH_2)_5$ (цикло), 21—27,—, хлоргидрат, 159—162. При изменении кол-ва I от 0,05 до 0,25 моля на 1 *л* I выходы II и III падают. I пропускают 40 мин. при —10—20° в $(C_2H_5)_2NH$, из осадка спиртом извлекают IV; оксалат, т. пл. 169—170° (из сп.-эф.). Анализ замещ. гидразинов; аликвотную часть (50 *мл*) разб. водой до 500 *мл* реакционной смеси разбавляют конц. HCl так, чтобы к концу определения получить 7 н. по HCl р-р, добавляют 15 *мл* $CHCl_3$ и титруют KJO_3 при 0—5°. Добавка $NaNH_2$ снижает выход гидразина при р-ции I с жидким NH_3. I, по-видимому, реагирует с аминами по бимолекулярному механизму. И. Котляревский

22892. **Ацетиленовые 1,4-аминоспирты. Хеннион, Кемпбелл** (Acetylenic 1,4-aminoalcohols. Hennion G. F., Campbell James M.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 7, 791—794 (англ.)

Описана конденсация 3-аминобутина-1 (I), 3-амино-3-метилбутина-1 (II), 3-диметиламино-3-метилбутина-1 (III), 3-амино-3-метилпентина-1 (IV), 3-этиламино-3-метилпентина-1 (V) и 3-аминогексина-1 (VI) с карбонильными соединениями (см. РЖХим, 1954, 46279)

Выходы образующихся ацетиленовых 1,4-аминоспиртов колеблются от 2 до 90% в зависимости от природы карбонильного соединения и конденсирующего агента ($LiNH_2$, $NaNH_2$ и KNH_2 в жидком NH_3; C_2H_5MgBr и $LiNH_2$ в эфире). Гидрирование 1,1-дифенил-4-амино-4-метилгексин-2-ола-1 (**VII**) Na в жидком NH_3 и над $Pd/BaCO_3$ приводит к *транс*- (**VIII**) и соответственно *цис*-1,1-дифенил-4-амино-4-метилгексен-2-олу-1 (**IX**). 3-амино-3,6-диметилоктин-4-ол-6 (**X**) и 2-амино-2-метил-5-фенилгексин-3-ол-5 (**XI**) с CS_2 дают 4-метил-4-этил-5-(2′-метил-2′-оксибутилиден)-тиазолидинтион-2 (**XII**) и соответственно 4,4-диметил-5-(2′-фенил-2′-оксипропилиден)-тиазолидинтион-2 (**XIII**). К р-ру $NaNH_2$ в жидком NH_3 (из 23 *г* Na и 900 *мл* NH_3) добавляют по каплям 70 *г* 3-хлорбутина-1, т. кип. 68,5°, $n^{25}D$ 1,4218, d^{25} 0,9466, в 260 *мл* эфира (перемешивание), выделяют **I**, выход 18,7 *г*, т. кип. 82—83,5°, $n^{25}D$ 1,4305, d^{25} 0,812; хлоргидрат, т. пл. 166—167° (разл., из сп.-этилацетата). К р-ру 1 моля **II** в 100 *мл* эфира добавляют при перемешивании 2 моля $(CH_3)_2SO_4$ в 200 *мл* эфира (45 мин.), кипятят 1 час, охлаждают льдом, добавляют р-р 4,1 моля NaOH в 250 *мл* воды (30 мин.) и кипятят еще 2 часа, получают **III**, выход 32 *г* (неочищ.), т. пл. 100,5—102° (очищают возгонкой); хлоргидрат, т. пл. 234—236,5° (разл., из сп.-этилацетата). Даны методы получения аминоспиртов: А. К р-ру $LiNH_2$ в жидком NH_3 (из 1,6 *г* Li и 500 *мл* NH_3) добавляют 0,2 моля **IV** в 50 *мл* эфира и затем 0,2 моля метилэтилкетона (**XIV**) в 50 *мл* эфира (15 мин.); перемешивают 4 часа и оставляют на 12 час. Добавляют 10 *мл* CH_3OH, 200 *г* льда и 50 *мл* эфира; выход **X** 52%, т. пл. 51—53° (из петр. эф.). Б. Используют Na вместо Li; выход **X** 35%. В. Используют K; выход **X** 36%. Г. К р—ру $LiNH_2$ в жидком NH_3 (из 0,21 *г-атом* Li и 300 *мл* NH_3) добавляют 0,21 моля **IV** в 100 *мл* эфира, добавляют еще 100 *мл* эфира, NH_3 испаряют и прибавляют р-р 0,2 моля **XIV** в 150 *мл* эфира; выход **X** 36%. Д. К р-ру C_2H_5MgBr (из 5,1 *г* Mg) прибавляют 0,2 моля **II** в 100 *мл* эфира (40 мин.), разбавляют 50 *мл* эфира и кипятят 40 мин. Прибавляют 0,2 моля ацетофенона в 100 *мл* эфира (20 мин.), кипятят 2 часа, разлагают р-ром NH_4Cl и эфирный слой экстрагируют 10%-ной HCl, подщелачивают KOH и **XI** извлекают эфиром, выход 11%, т. пл. 62,5—64° (из бзл.-петр. эф.). Из 5 *г* **X** и 5 *мл* CS_2 в 30 *мл* абс. спирта получают (см. РЖХим, 1954, 46279) **XII**, выход 5,1 *г*, т. пл. 145—146° (из сп.-циклогексана). Аналогично из 5 *г* **XI** получают **XIII**, выход 4,4 *г*, т. пл. 145—146° (из сп.). Получены следующие аминоспирты (перечисляются исходные в-ва, способ, выход аминоспирта в %, т. пл. в °С): 1,1-дифенил-4-аминопентин-2-ол-1 (бензофенон (**XV**) и **I**, А, 41, 116,5—117,5); 2-амино-2,5-диметилгептин-3-ол-5 (**XIV** и **II**, Б, 68, 60—62,5); 2,5-диметил-5-аминогексин-3-ол-2 (ацетон (**XVI**) и **II**, Б, 13, 79—80); 1,1-дифенил-4-амино-4-метилпентин-2-ол-1 (**XV** и **II**, Б, 6, 130—131); 2-амино-2,5-диметилдецин-3-ол-5 (метил-*н*-амилкетон и **II**, Б, 17, 32—34); 2-амино-2,6-диметил-5-изопропилгептин-3-ол-5 (диизопропилкетон и **II**, Б, 26, 47—49); 1-(1-окси-3-метилциклогексил)-3-амино-3-метилбутин-1 (3-метилциклогексанон и **II**, А, 15, 74,5—76); 1,1-дифенил-4-диметиламино-4-метилпентин-2-ол-1, (**XV** и **III**, А, 30 155,5—157); 1-(1-оксициклогексил)-3-амино-3-метилпентин-1 (циклогексанон и **IV**, Б, 38, 70, 5—71); 1-(1-окси-3-метилциклогексил)-3-амино-3-метилпентин-1 (3-метилциклогексанон и **IV**, А, 21, 63—66); 1-(3,4-диметоксифенил)-4-амино-4-метилгексин-2-ол-1 (вераторный альдегид и **IV**, Д, 48, масло); 1-(9′-окси-9′-флуоренил)-3-амино-3-метилпентин-1 (**XVII**), (флуоренон (**XVIII**) и **IV**, Б, 85, 151—152,5); 3-амино-3,6-диметилнонин-4-ол-6, метилпропилкетон и **IV**, А, 36, 41—42; 3-амино-3,6-диметилтрикозин-4-ол-6 (метил-*н*-гептадецилкетон и **IV**, А, 26, 59, 5—61); 1-фенил-4-амино-4-метилгексин-2-ол-1 (бензальдегид и **IV**, Г, 32, 60—61,5); 2,5-диметил-5-этиламиногептин-3-ол-2 (**XVI** и **V**, Б, 7, 75—77); 1-(9′-окси-9′-флуоренил)-3-этиламино-3-метилпентин-1 (**XVIII** и **V**, Б, 87, 166—167,5); 1,1-дифенил-4-аминогептин-2-ол-1 (**XIX**) (**XV** и **VI**, Б, 89, 95—96). 0,1 моля **VII** (см. РЖХим, 1954, 46279) добавляют к р-ру 0,25 *г-атом* Na в 1 *л* жидкого NH_3 и 530 *мл* эфира, перемешивают несколько часов, добавляют NH_4Cl (0,25 моля), оставляют на 12 час., добавляют 15 *мл* CH_3OH и 100 *г* льда; извлекают эфиром **VIII**, выход 43%, т. пл. 91,5—92° (из бзл.-петр. эф.); кислый сульфат, т. пл. 185—187° (разл.), 17,5 *г* **VII** гидрируют над 0,555 *г* 5%-ного $Pd/BaCO_3$ в 175 *мл* спирта при 4,3 *ат*, получают **IX**, выход 9,5 *г* (неочищ.), т. пл. 80—81,5° (из петр. эф.). 5 *г* **XIX** нагревают с $(CH_3CO)_2O$, получают 1,1-дифенил-4-ацетиламиногептин-2-ол-1, выход 4,4 *г*, т., пл. 173—174° (из сп.-воды). Встряхивают 20 *мл* 5%-ного NaOH, 50 *мл* $CHCl_3$, 7 *г* C_6H_5COCl и 9,2 *г* **XVII** 24 часа, получают 1-(9′-окси-9′-флуоренил)-3-бензоиламино-3-метилпентин-1, выход 9,5 *г*, т. пл. 162,5—163,5° (из бзл.-петр. эф.), строение которого доказывают окислением 6 *г* щел. $KMnO_4$; получают N-бензоил-*dl*-изовалин, выход 2 *г*, т. пл. 195° (из сп.-воды), и **XVIII**.

О. Охлобыстин

22893. Отщепление ацильной группы от S-ацетил-ω-аминомеркаптанов с различной длиной углеродной цепи. Виланд, Хорниг (S-Acylspaltung bei S-Acetyl-ω-aminomercaptanen verschiedener Kettenlänge. Wieland Theodor, Hornig Heinz), Liebigs Ann. Chem., 1956, **600**, № 1, 12—22 (нем.)

Хлоргидраты ω-аминомеркаптанов $HS(CH^2)_n\ NH_2\cdot HCl$ (**I**) (здесь и в других ф-лах: **а** $n=3$ **б** $n=4$; **в** $n=6$; **г** $n=10$) при нагревании с CH_3COCl (см. Wieland и др. Liebigs Ann. Chem., 1952, **576**, 20) дают кристаллич. (гигроскопич.) хлоргидраты S-ацилпроизводных $CH_3COS(CH_2)nNH_2\cdot HCl$ (**IIа — г**). Спектрофотометрич. измерение скорости отщепления CH_3CO-группы (при 232 *мμ*; SCO-группа) в водн. р-рах показывает, что в кислом р-ре **IIа** реагирует в 60 раз медленнее $CH_3COSCH_2CH_2NH_2\cdot HCl$ (**IIд**). Р-ции идут путем S,N-переацилирования через промежуточное образование $CH_3C(OH)NH(CH_2)_nS$. **IIб** при pH 8 вероятно сначала превращается в $CH_3C=N(CH_2)_4S$, который гидролизуется в $HS(CH_2)_4NHCOCH_3$. **IIв** и **IIг** отщепляют ацетильную группу в щел. р-ре вследствие непосредственного гидролиза; S-ацетилтиохолин в этих условиях реагирует примерно с равной скоростью, но гораздо медленнее, чем $CH_3COSCH_2CH_2N(CH_3)_2$. Определены значения *Rf* для **I** и **II** в системе *втор*-C_4H_9OH-HCOOH-вода (75 : 15 : 10). 15 *г* *o*-$C_6H_4(CO)_2N(CH_2)nSCSOC_2H_5$ (**IIIа**) в 150 *мл* ацетонитрила и 7,5 *г* гидразингидрата нагревают (50°, 10—15 мин.), упаривают в вакууме при 30°, остаток растворяют в воде, подкисляют 2 н. HCl, отделяют фталилгидразид, фильтрат упаривают при 30—40°, добавляют 20 *мл* абс. спирта и 100 *мл* абс. эфира и фильтрат упаривают в вакууме, выход **Iа** 65%; R_f 0,39. 6,5 *г* сухого **Iа** в 20 *мл* CH_3COCl нагревают (50°, 30 мин.), отгоняют в вакууме под конец с абс. эфиром, растворяют в безводн. $HCON(CH_3)_2$, прибавляют абс. эфир, отделяют масло, добавляют эфир до помутнения и получают **IIа**; выход 20%. т. пл. 128—130°, R_f 0,48. 28,2 *г* 4-фталимидо-*н*-бутилбромида в 50 *мл* безводн. $HCON(CH_3)_2$ по каплям прибавляют к 20 *г* $KSCSOC_2H_5$ в 50 *мл* $HCON(CH_3)_2$, через 10 мин. разбавляют водой и получают (**IIIб**), выход 71%, т. пл. 78°. Аналогично **Iа** получают (многократное прибавление спирта и эфира) **Iб**, выход 75%, R_f 0,4. 14 *г* **Iб** и 40 *мл* CH_3COCl (40°,

30 мин., добавление 10 *мл* CH_3COCl, 50°; 15 мин., отгонка в вакууме, промывание абс. эф.) дают **IIб**, выход 50%, т. пл. 148—150° (из $HCON(CH_3)_2$ + абс. эф.); R_f 0,52. Аналогично **IIIб** из 6-фталимидо-*н*-гексилбромида синтезируют (**IIIв**), выход 60%, т. пл. 47° (из сп.), из которого получают **Iв**, выход 70%, R_f 0,65, и затем **IIв**, выход 27%, т. пл. 115°, R_f 0,68. 0,1 моля фталимид-К и 0,4 моля 1,10-дихлордекана в 150 *мл* $HCON(CH_3)_2$ нагревают (150°, 5 мин.), из фильтрата отгоняют избыток дихлордекана, к остатку прибавляют эфир и из фильтрата выделяют 10-фталимидо-*н*-децилхлорид, выход 82%, т. пл. 51° (из сп.), который кипячением в $HCON(CH_3)_2$ с NaJ переводят в йодид, выход 87%, т. пл. 69° (из сп.). 41,3 *г* йодида и 20 *г* ксантогената К в 100 *мл* $HCON(CH_3)_2$ дают **IIIг**, выход 56%, т. пл. 37,5° (из сп.), который (0,1 моля) с 0,3 моля 90%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 150 *мл* CH_3CN (50°, 5 мин.) переводят в **Iг**, выход 55%, R_f 0,75. **Из Iг** аналогично **IIб** получают **IIг**, выход 55%, т. пл. 145° (из воды добавлением при охлаждении конц. HCl), R_f 0,80. Для **IIд** R_f 0,30 (цистамин, R_f 0,24).

Б. Дубинин

22894. Гексаметилендиаминтетрауксусная кислота. Мюллер, Берзин (Hexamethylendiamin-tetraessigsäure. Müller Arthur, Bersin Theodor), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 7, 1708—1711 (нем.)

Для получения гексаметилендиаминтетрауксусной к-ты (**I**) к смеси 70%-ного водн. р-ра 165 *г* $(CH_2)_6(NH_2)_6$ и 480 *г* $CH_2ClCOONa$ при 70° добавляют 4,5 моля конц. NaOH (pH 10—11), размешивают 5 час. при 90°. Охлажд. смесь обрабатывают конц. HCl до pH 2, отделяют NaCl, фильтрат упаривают в вакууме. Кристаллы NaCl + $C_{14}H_{24}O_8N_2$ промывают CH_3OH, выход 125 *г*, т. пл. 236° (разл.; из 60%-ного сп.). Водн. р-р **I** смешивают при кипении с $Ca(OH)_2$ (pH 10), осадок промывают водой, растворяют в HCl, фильтруют, фильтрат упаривают. Получен $Ca[Ca(C_{14}H_{20}O_8N_2)]$, т. пл. 236° (разл.). Из водн. р-ра **I** с теоретич. кол-вом $CaCO_3$ (или $Ca(OH)_2$) и NaOH получен $Na_2[Ca(C_{14}H_{20}O_8N_2)]$ с т. пл. 236° (разл.). Комплекс при нагревании декарбоксилируется с выделением $CaCO_3$. Для **I** определены значения констант ионизации; показатели констант равны: pK_1 2 (4), pK_2 2,8, (6), pK_3 9,570 и pK_4 10,72. Показатель константы образования комплекса Ca^{2+} с **I** равен 4,16.

Г. Крупина

22895. Приготовление и анальгетическая активность некоторых цианолактамов. I. Гленн, Фрейфелдер, Стоун, Херц, Стронг (The preparation and analgesic activity of certain cyanolactams. I. Glenn Howard J., Freifelder Morris, Stone George, Hertz Elisabeth, Strong James S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3080—3082 (англ.)

В связи с известной анальгетич. активностью γ-циано-γ-валеролактама (**I**) (Kueter K. E., Richards R. K. J. Pharmacol. Exptl. Therap. 1952, **106**, 402) получены некоторые соединения ряда цианлактамов. Применением бутилового эфира левулиновой к-ты (**II**) (вместо этилового) повышены выходы **I**. Аналоги и гомологи **I** получены из соответствующих γ-кетоэфиров, HCN и NH_3, а производные N-замещ. из этилового эфира γ-окси-γ-циановалериановой к-ты (**III**) и соответствующего амина в спирте. Все лактамы показывают низкую токсичность на мышах; испытание на повышение порога чувствительности испытывалось на собаках; заметную активность имеют **I**, N-метил-γ-циан-γ-валеролактам (**IV**), N-(β-цианэтил)-γ-циан-γ-валеролактам (**V**) и γ-валеролактам; при клинич. испытаниях активность **I** оказалась немного меньшей активности аспирина. Применив в методе Schuette, Cowley, (J. Amer. Chem. Soc., 1931, **53**, 3485) катализатор амберлит XE-77 AG (**VI**), выход **II** повышают до 96,7%. К 1 молю **II**, 2,36 моля *н*-C_4H_9OH и 1 *г* триэтаноламина добавляют 1,04 моля жидкого HCN при 2—30°, после 2 час. перемешивания пропускают 1,66 моля NH_3, т-ра повышается и поддерживается при 50° (2,5 часа), охлаждают 12 час., затем нагревают 45 часа при 80° и охлаждают льдом, получен **I**, выход 87,8%. К охлажд. смеси 0,94 моля этилового эфира γ,γ-диметоксимасляной к-ты, 50 *мл* **VI** 50 *мл* амберлит IRA 400 и 25 *мл* воды добавляют 1,1 моля HCN, перемешивают 4 часа при 20°, фильтрат стабилизируют 5 каплями H_3PO_4, упаривают, остаток растворяют в эфире; к 22,5 *г* полученного циангидрина добавляют 6,8 *г* NH_3 в 200 *г* абс. спирта, перемешивают 15 мин. на ледяной бане и кипятят 24,5 часа, получен γ-циан-γ-бутиролактам, выход 22%, т. пл. 92—93°. К охлажд. льдом смеси 0,1 моля этилового эфира β-метил-γ-кетомасляной к-ты и 1 *г* **VI** добавляют 8,3 *г* 24,6%-ного р-ра NH_3 в CH_3OH, а затем 3 *г* HCN в 25 *г* CH_3OH, выдерживают в закрытом сосуде 46 час. при ~20°, получают β-метил-γ-циан-γ-бутиролактам, выход 2,3 *г*, т. пл. 110—111,5° (из *н*-C_4H_9OH). Попытки получения α-метил-γ-циан-γ-бутиролактама аналогичным путем не дали результата. Смесь 0,07 моля γ-ацетомасляной к-ты, 25 *г* **VI** и 4 моля CH_3OH кипятят 72 часа, охлаждают, фильтруют, добавляют 0,074 моля HCN и 0,076 моля жидкого NH_3, нагревают в автоклаве на паровой бане 23 часа, получают δ-циан-δ-капролактам, выход 49,7%, т. пл. 170—171° (из CH_3OH). Смесь 5 молей метилэтилкетона и 1 моль метилакрилата нагревают до кипения, 30 мин. добавляют 20 *г* 51,2%-ного р-ра холина в CH_3OH, кипятят 2,25 часа, получают метиловый эфир γ-ацетилвалериановой к-ты (**VII**), выход 17%, т. кип. 72—76°/2 *мм*. Смесь 0,1 моля **VII**, 1 капли пиперидина в 75 *г* спирта и 0,2 моля жидкого HCN перемешивают 0,75 часа при 5° и при ~20° 1 час, добавляют 0,2 моля NH_3 в 25 *г* CH_3OH, перемешивают 1 час при 5—15° и час при ~20°, кипятят 26,5 часа, получают γ-метил-δ-циан-δ-капролактам, выход 71,2%, т. пл. 139—140,5°. К смеси 0,5 моля метилового эфира левулиновой к-ты, 5 *г* **VI** и 75 *мл* CH_3OH добавляют 0,6 моля HCN в 50 *мл* CH_3OH, затем 0,25 моля 89%-ного водн. этилендиамина в 50 *мл* CH_3OH, выдерживают в закрытой склянке 6 дней, отфильтровывают, частично отгоняют р-ритель, добавляют *н*-C_4H_9OH и нагревают до отгонки чистого бутилового спирта, получают N-этилен-*бис*-(γ-циан-γ-валеролактам), выход 47,4%, т. пл. 133—143° (из *н*-C_4H_9OH). К 2,1 моля $NaHSO_3$ в 800 *мл* воды при перемешивании добавляют 1,73 моля этилового эфира левулиновой к-ты, охлаждают до 5° и добавляют 2,1 моля NaCN в 500 *мл* воды, перемешивают 1 час на ледяной бане и 2 часа при ~20°, добавляют воды, получают этиловый эфир γ-циан-γ-оксивалериановой к-ты (**VIII**), выход неочищ. продукта 270 *г*; 0,2 моля **VIII** и 0,5 моля метиламина в 50 *мл* абс. спирта нагревают в бомбе 8 час. при 125°, получают **IV**, выход 85%, т. кип. 107—109°/2,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4785. По этому же методу получены также N-этил-γ-циан-γ-валеролактам, т. кип. 90—91°/2,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4689, N-аллил-γ-циан-γ-валеролактам, т. кип. 78—79°/2,25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4852 и N-бензил-γ-циан-γ-валеролактам, т. пл. 74—77°. 0,035 моля **VIII** и 0,04 моля *н*-$C_4H_9NH_2$ выдерживают 16 час. при 20°, получают N-бутил-γ-циан-γ-валеролактам, выход 31,6%, т. кип. 97—98,5°/0,5 *мм* (или 2,5 *мм*), $n^{26}D$ 1,4642. Смесь 0,045 моля **I**, 0,047 моля акрилонитрила и одной крошки NaOH осторожно нагревают при 100° до ожижения, выдерживают 30 мин., получают **V**, выход 43,9%, т. пл. 75—77° (из абс. сп.). 0,575 $NaHSO_3$ и 0,5 моля этилового эфира левулиновой к-ты в 150 *мл* воды перемешивают 2 часа при 20°, добавляют 0,75 моля $(CH_3)_2NH$ (25%-ный р-р) и пере-

мешивают 2 часа, добавляют 0,575 моля NaCN и снова перемешивают 2 часа, получают этиловый эфир γ-циан-γ-диметиламиновалериановой к-ты, выход 37,8%, т. кип. 130—132°/15 *мм*, $n^{26}D$ 1, 4462. Д. Воротникова

22896. Конденсация хлорметильного производного амида кислоты с помощью Cu-порошка и реакция этиленмочевины. Тэрамура, Нива, Ода (酸アミドのクロルメチル化合物の銅粉による縮合およびエチレン尿素の反應．寺村一廣，丹羽恒二，小田良平), ，工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Soc., 1954, **57**, № 5, 405—406 (япон.)

Насыщение Cl_2 р-ра 100 *г* CH_3CONH_2 и 60 *г* параформальдегида в лед. CH_3COOH дает 109 *г* $CH_3CONHCH_2Cl$ (I). 64 *г* **I** кипятят в C_6H_6 с 90 *г* Cu-порошка 15 час., получают 16,7 *г* $CH_3CONHCH_2CH_2$-$NHCOCH_3$, т. пл. 175° (из эф.). Аналогично, N,N′-дибензоил, т. пл. 245°, и дифталоил, т. пл. 232—233°, получают из $C_6H_5CONHCH_2Cl$ или хлорметилфталимида с помощью Cu-порошка в C_6H_6, выход 40—43%. 30 час. обработка этиленмочевины (II) $C_{12}H_{25}OH$ (230—240°) дает 35% $C_{12}H_{25}OOCNHCH_2CH_2NH_2$, т. пл. 108°. **II** с анилином кипятят 30 час., получают 33% $NH_{20}CH_2CH_2$-$NHCONHC_6H_5$, т. пл. 163°. **I** и HCHO с HCl при 120° образует смолы.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 15734. Katsuya Inouye

22897. Кислотное расщепление 1-(3-алкоксипропил)-3-гуанидинов и нитрогуанидинов. Фишбейн, Галлоган (The acid cleavage of 1-(3-alkoxypropyl) 3-guanidines and nitroguanidines. Fishbein Lawrence, Gallaghan John A.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 364—365 (англ.)

При нитровании сернокислых солей 1-(3-метоксипропил)-3-гуанидина (I), 1-(3-изопропоксипропил)-3-гуанидина (II), 1-(3-метоксипропил)-3-нитрогуанидина (III) и 1-(3-изопропоксипропил)-3-нитрогуанидина (IV) каждое из этих в-в расщепляется (механизм р-ции не установлен), давая с высоким выходом 1-(3-нитроксипропил)-3-нитрогуанидин (V). Нитруя в тех же условиях сернокислый 1-(2-метоксиэтил)-3-гуанидин (VI), получают не **V**, а нормальный 1-(2-метоксиэтил)-3-нитрогуанидин (VII). Расщепление **VII** путем нитрования приводит к исходному в-ву. К смеси 0,5 *мл* 98%-ной HNO_3 и 1,2 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют 10 мин. при перемешивании и т-ре 0—5° 0,005 моля **IV**, выливают на 10 *г* льда и получают **V**, выход 91%, т. пл. 121—122° (из 95%-ного сп.). При нитровании в тех же условиях 0,0056 моля **III** получают 98% **V**. Аналогично из 0,0024 моля **II** и 0,027 моля **I** получают соответственно 90 и 92% **V**. **V** охарактеризован циклизацией в кипящем *н*-C_4H_9OH в нитрат 1-нитро-2-амино-Δ^2-1,3-диазациклогексена. Нитрованием 0,003 моля **VI** получают 90% **VII**. Б. Мерков

22898. Нитрильные группы. III. Получение N-замещенных формамидов и тиоформамидов из цианистого водорода. Бенневилл, Стронг, Элкинд (Nitrile groups III. The preparation of N-substituted formamides and thioformamides from hydrogen cyanide. Benneville Peter L. de, Strong James S., Elkind Vincent T.), J. Ogran. Chem., 1956, **21**, № 7, 772—773 (англ.)

Взаимодействием первичных и вторичых аминов с HCN получены N-замещ. формамиды HCONR′R″ (ФА). Р-ция в присутствии H_2S дает N-замещ. тиоформамиды HCSNR′R″ (ТФА). Образование ФА ускоряется в водн. среде. Свободный HCN может быть заменен в этой р-ции ацетонциангидрином. К 4 молям $(CH_3)_2NH$, 300 *мл* CH_3OH и 6 молям воды добавляют при 3—7° 3 моля HCN, выдерживают при ∼20° 12 час., кипятят 8 час. (71°), получают 85% $(CH_3)_2NCOH$ (I). 1 моль N,N′-диметилэтилендиамина, 6,4 моля воды и 1 моль HCN выдерживают неделю (∼20°), нагревают 5 час. (104°), получают 24,5% N-метил-N-β-(метиламино)-этилформамида (II) и 27% соответствующего *бис*-формамида (III), т. пл. 81—82°. 3,4 моля H_2S пропускают через р-р 3 молей $(CH_3)_3CNH_2$ в 300 *мл* безводн. CH_3OH (охлаждение), добавляют 3 моля HCN, выдерживают 12 час., выливают в 1,5 *л* воды, получают 45% N-*трет*-бутилтиоформамида, т. пл. 124—125°. Р-цию контролируют титрованием иона $(CN)^-$ р-ром $AgNO_3$. Получены ФА (приведены ФА, соотношение амин: :HCN: вода, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$: **I**, 1,3 : 1 : 2,6, 86, 151—152/760, 1,4313; *н*-C_4H_9NHCOH, 60, 1,05 : 1 : 2, 117—118/11, 1,4386; $HCON\overline{CH_2CH_2OCH_2CH_2}$ 49, 1,2 : 1 : 2, 236—237/760, 1,4845, $HCON\overline{(CH_2)_4CH_2}$, 51, 2 : 1 : 2, 221—222/760, 1,4817; $HCON(CH_3)CH_2CH_2OH$ (HCN заменен $(CH_3)_2C(OH)CN$), —, 41, 160—167/15, 1,4715; **II**, 1 : 1 : 6, 4, 32, 104—108/10, 1,4666; **III**, 1 : 1 : 6,4, 27, 165-185/10,— (твердое в-во). Для ТФА (приведены ТФА, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): $HCSN(CH_3)_2$, 84, 105—108/13, *н*-C_4H_9NHCSH, 85, 160—172/25; HCSNH-*трет*-C_8H_{17}, 36, т. пл. 58—60°; $HCSNHC_6H_5$, 26, т. пл. 137—139°, N,N′-гексаметилен-*бис*-формамид, 29, т. пл. 118—120°. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 61439. Б. Мерков

22899. Синтез тиояблочной кислоты. Эмр, Роубинек (Synthesa kyseliny thiojablečné. Emr A., Roubínek F.), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 664—666 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 6, 1651—1653 (нем.)

Описан синтез тиояблочной (I) и тиодиянтарной к-т (II) путем прямого присоединения H_2S к диэтиловому эфиру малеиновой к-ты (III) или диэтиловому эфиру фумаровой к-ты (IV) в пиридине (V) и проверен метод получения **I** кипячением Na-соли малеиновой к-ты с NaHS в молекулярном соотношении (МС) 1 : 1 (см. англ. пат. 670702, 1952; Chem. Abstrs, 1953, **47**, 2201). В р-р 60,5 *г* **IV** в 120 *мл* **V** вводят в течение 2,5 часа H_2S; перегонкой выделяют диэтиловый эфир **II** (VI), выход 64,4%, т. кип. 154°/0,1 *мм*, и диэтиловый эфир **I** (VII), выход 14,5%, т. кип. 137°/20 *мм*. 150 *мл* **V** насыщают H_2S при —10° (до конц-ии 60 *мг* H_2S в 1 *мл*), прибавляют (5—10°, в токе H_2S) 30,9 *г* **III** или **IV** в 50 *мл* **V** в течение 2 час., насыщают H_2S еще 30 мин. и перегоняют, выход **VII** 79%, выход **VI** 11,7%. Получение **I**: а) 32 *г* **VII** кипятят 2 часа с 18,63 *г* NaOH в 150 *мл* воды, подкисляют разб. H_2SO_4 (1 : 2) и извлекают эфиром, выход **I** 73%, т. пл. 153—154° (из воды); б) р-р NaHS (получен насыщением 20 *г* NaOH в 56 *мл* воды H_2S) прибавляют к 58 *г* малеиновой к-ты (VIII) и 40 *г* NaOH в 100 *мл* воды, кипятят 19 час., подкисляют разб. H_2SO_4 (1 : 1), экстрагируют эфиром 50 *г* смеси **I** и **II**; **I** извлекают этилацетатом, выход 7,8 *г*, в остатке — 8 *г* **II**, т. пл. 199° (разл.; из водн. CH_3COOH); в) прибавляют р-р 34,8 *г* **VIII** или фумаровой к-ты и 24 *г* NaOH в 60 *мл* воды за 1 час при 100° в р-р NaHS (60 *г* NaOH в 168 *мл* воды насыщают H_2S до привеса 51 *г*) и кипятят 20 час., выход неочищ. **I** 79%; г) аналогично при МС 1 : 2 выход **I** 46%; д) в запаянной трубке 5 час. при 150°, МС 1 : 5 выход **I** 60%.

Karel Hejno

22900. Синтез некоторых тиоэфиров жирных кислот. Сасин, Сасин, Кейпрон (Synthesis of some thiol esters of long-chain fatty acids. Sasin George S., Sasin Richard, Capron Nicholas), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 8, 852—853 (англ.)

В поисках пластификаторов двумя аналогичными методами синтезированы тиоэфиры $RSCO(CH_2)_nCH_3$ (I). Метод А. 0,11 моля RSH прибавляют к 0,1 моля $CH_3(CH_2)_nCOCl$ (из 0,1 моля $CH_3(CH_2)_n$ COOH и 5,5 *г* PCl_3, нагревают 1 час, H_3PO_3 отделяют), смесь оставляют на 12 час., нагревают 6 час., растворяют в

200 *мл* эфира, промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой. Метод Б. Р-цию проводят аналогично, смесь растворяют в 100 *мл* ацетона, нейтрализуют 6 н. NaOH (5%-ный избыток), из фильтрата при охлаждении до 0° выпадает I. Получены следующие I (приведены R, *n*, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, метод получения, все твердые I перекристаллизованы из ацетона-сп.): *изо*-C_4H_9, 10, 52, 171—172/9, 1,4640, 0,889, А; *трет*-C_4H_9, 10, 50, 149—150/5, 1,4574, 0,885, А; *н*-C_5H_{11}, 10, 55, 182—183/1, 1,4692, 0,890, А; *н*-C_6H_{13}, 10, 47, 178—179/5, 1,4661, 0,884, А; $C_6H_5CH_2$, 10, 58, т. пл. 36°, Б; C_6H_5, 10, 73, 180—181/1, 1,5096, 0,965, А; *n*-$CH_3C_6H_4$, 10, 70, 191—192/1, 1,5119, 0,960, А; β-нафтил, 10, 53, т. пл. 29,5—30°, Б; *изо*-C_4H_9, 12, 64, 148—149/3, 1,4604, 0,887, А; *трет*-C_4H_9, 12, 53, 166—167/4, 1,4601, 0,883, А; *н*-C_5H_{11}, 12, 56, 180—181/1, т. пл. 22°, А; *н*-C_6H_{13}, 12, 45, 183—184/3, т. пл. 21°, А; $C_6H_5CH_2$, 12, 54, т. пл. 46°, Б; C_6H_5, 12, 68, 203—204/1, 1,5032, 0,952, А; *n*-$CH_3C_6H_4$, 12, 65, т. пл. 30°, Б; β-нафтил, 12, 57, т. пл. 38,5—39, Б; *изо*-C_4H_9, 14, 61, 174—176/4, 1,4629, 0,886, А; *трет*-C_4H_9, 14, 58, 175—176/1, т. пл. 21°, А; *n*-C_5H_{11}, 14, 60, т. пл. 31, Б; *н*-C_6H_{13}, 14, 55, т. пл. 29, Б; C_6H_5, 14, 64, т. пл. 28,5°, Б; *n*-$CH_3C_6H_4$, 14, 66, т. пл. 41°, Б; β-нафтил, 14, 65, т. пл. 47—47,5°, Б; *изо*-C_4H_9, 16, 48, 198—199/1, т. пл. 23°, А; *трет*-C_4H_9, 16, 49, т. пл. 31°, Б; *н*-C_5H_{11}, 16, 58, т. пл. 38°, Б; *н*-C_6H_{13}, 16, 52, т. пл. 40—41°, Б; $C_6H_5CH_2$, 16, 58, т. пл. 60°, Б; C_6H_5, 16, 55, т. пл. 39—40°, Б; *n*-$CH_3C_6H_4$, 16, 48, т. пл. 46,5, Б; β-нафтил, 16, 66, т. пл. 56—56,5, Б.

Е. Цветков

22901. Изучение монотиоацеталей. Бёме, Бентлер (Zur Kenntnis der Monothio-acetale. Böhme Horst, Bentler Helmut), Chem. Ber., 1956, **89**, № 6, 1470—1473 (нем.)

Монотиоацетали (I) получены двумя методами. А. α-Хлортиоэфиры нагревают с эквимолекулярным кол-вом спирта и избытком $C_6H_5N(CH_3)_2$ (II). Б. Хлорзамещ. эфиры обрабатывают меркаптанами в присутствии II. Соединения I постоянны в нейтр. и щел. среде, разлагаются разб. к-тами; образуют при нагревании до 150° меркапталь и ацеталь. С $HgCl_2$ в присутствии CH_3OH дают $RCH(OR')OCH_3$, ClHgSR и HCl; р-ция может быть использована для колич. определения I. Смесь 36 *г* II, 6,5 *г* CH_3OH, 22 *г* $CH_3SCHClCH_3$ и 25 *мл* эфира нагревают, отгоняя эфир, получают $CH_3SCH(OCH_3)CH_3$ (III), выход 47%. Смесь 19,2 *г* CH_3SH в 50 *мл* эфира, 72 *г* II и 37,8 *г* $CH_3OCHClCH_3$ в 50 *мл* эфира оставляют на 12 час. при ~20°; выход III 47%, т. кип. 32—33°/30 *мм*. $C_2H_5SCH(OCH_3)CH_3$ (IV) получен с выходом 62% (А) — 54% (Б), т. кип. 44—46°/30 *мм*. При нагревании 1 час 5 *г* $C_2H_5SCH{=}CH_2$, 1,8 *г* CH_3OH, насыщ. HCl-газом, выход IV 44%. Синтезированы I (указан выход в % по методу А/Б, т. кип. в °C/*мм*): $CH_3SCH(OC_2H_5)CH_3$, 54/62, 44—46/34; $C_2H_5SCH(OC_2H_5)CH_3$, 54/41, 54—56/30; $C_2H_5SCH(OCH_2C_6H_5)CH_3$, 38/—, 128—129/12; $C_6H_5SCH(OC_2H_5)CH_3$, —/41, 114—115/13; $C_6H_5CH_2SCH(OC_2H_5)CH_3$, —/43, 129—132/13. Для колич. определения к~0,2 *г* I в 30 *мл* нейтр. CH_3OH прибавляют 20 *мл* 10%-ного р-ра $HgCl_2$ в CH_3OH и титруют 0,1 н. KOH по метилоранжу (выдержка 10 мин.). Осадок промывают (2 × 10 *мл* воды) и высушивают при 105°.

И. Горбачева

22902. 11-сульфоундекановая кислота. Ригби (11-sulphoundecanoic acid. Rigby W.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2560—2561 (англ.)

Присоединением сернистой к-ты к ундециленовой к-те (I) получена 11-сульфоундекановая к-та (II) и описаны некоторые ее производные. II получают пропусканием 9 *г* SO_2 через р-р 14 *г* I и 40 *г* KOH в 200 *мл* воды. Через сутки прибавляют 20 *г* KCl и подкисляют HCl (к-той). После добавления эфира фильтруют и осадок промывают 10%-ным KCl спиртом и эфиром. Выход моно-K-соли II (III) 9 *г*, т. пл. 195—197° (из разб. HCl); осаждением из р-ра III р-ром $BaCl_2$ получают моно-Ba-соль II, т. пл. 320°, и рассчитанным кол-вом H_2SO_4 выделяют гидрат II, т. пл. ~65° (из этилацетата-бзл., или эф.-бзл.); после высушивания в вакууме при 45—50° получают безводн. II, т. пл. ~99°; диметиловый эфир II (получен действием CH_2N_2), т. пл. 42° (из циклогексана); ди-K-соль II, т. пл. 360° (из водн. CH_3OH); моно-Na-соль II, т. пл. 215° (из разб. HCl); моно-Mn-соль II, т. пл. 300—305°; ди-Ag-соль II, т. пл. ~285° (разл.); моно-$C_6H_5NH_2$-соль II, т. пл. 128° (из 2 н. HCl); анилиновая соль анилида II получена при кипячении II с анилином 1 час, т. пл. 168—170°; Na-соль анилида II, т. пл. ~250°; гидрат анилида II, т. пл. 103° (из разб. HCl). 11-хлорсульфоундекановую к-ту получают из III действием $SOCl_2$ в присутствии C_5H_5N, т. пл. 62,5—63° (из этилацетата + петр. эф.); $H_2NSO_2(CH_2)_{10}COOH$ (IV), т. пл. 127—129°; $C_6H_5NHSO_2(CH_2)_{10}COOH$, т. пл. 113—114°. Моно-Na-соль IV, т. пл. 152—154°.

И. Горбачева

22903. Хлорирование 3-хлорциклопентандиона-1,2. Ванцлик, Зукров (Chlorierung des 3-Chlorcyclopentandions- (1,2). Wanzlick H.-W., Sucrow W.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 24, 786 (нем.)

Хлорирование 3-хлорциклопентандиона-1,2 в присутствии воды приводит к легко енолизирующемуся дихлордионгидрату (I), который при обезвоживании превращается в соответствующий дикетон. С *о*-фенилендиамином I образует хиноксалиновое производное. Окисление I щелоч. H_2O_2 приводит (через неустойчивый циклопентантрион-1,2,3) к янтарной к-те, а окисление $KMnO_4$ — к монохлорянтарной к-те, что свидетельствует в пользу строения I как 3,4- или 3,5-дихлорциклопентандиона-1,2.

Л. Хейфиц

22904. Химия полигалогенциклопентадиенов. XII. Тетрагалогенциклопентадиены. Римшнейдер, Энгельман, Росвиц (Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen. Mitteilung XII: Tetrahalocyclopentadiene. Riemschneider R., Engelmann G., Rosswitz K.), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 3, 172—174 (нем.)

1,1,2,3,4,5-гексабромциклопентадиен-2,4 (I) (5 *г*) восстанавливается Zn-пылью и HCl в петр. эфире при 40° до 1,2,3,4-тетрабромциклопентадиена-1,3 (II) (выход 1,4 *г*, т. пл. 121° (из сп.)), в отличие от 1,1,2,3,4,5-гексахлорциклопентадиена-1,3 (III), который при аналогичном восстановлении при 20° дает не только 1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиен-1,3 (IV) (выход 53%, т. пл. 63—64°), но также 1,2,3,4,5-пентахлорциклопентадиен-,3 (V) и $C_{10}H_2Cl_8$ (ср. сообщение V, Z. Naturforsch., 1951, **6b**, 463). II и IV присоединяют Cl_2, давая соответственно 1,4-дихлор-1,2,3,4-тетрабромциклопентадиен-1,3 и 1,1,2,3,4,4-гексахлорциклопентен, т. пл. 41° (из сп.). Действие Br_2 на IV в р-ре CH_3COOH приводит к 1,4-дибром-1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиену-1,3, т. пл. 70° (из сп.). Действием жидкого Cl_2 на II, IV, V и I (10 дней стояния в запаянной трубке на солнечном свету) получают во всех случаях октахлорциклопентен, т. пл. 42° (из сп.). II реагирует с *n*-хлорбензальдегидом обычным образом, давая фульвен. II и IV образуют с циклопентадиеном аддукты с т. кип. 95—97°/1 *мм* и с т. пл. 115° (из CH_3OH) соответственно. С этилциклопентадиеном IV дает аддукт с т. кип. 110—113°/0,6 *мм*, а с пропилциклопентадиеном — аддукт с т. кип. 123—127°/0,8 *мм*. С заведомыми филодиенами, напр., с *n*-бензохиноном, IV реагирует как диен, образуя аддукт с т. пл. 171°. IV в отличие от III при нагревании дает димер с т. пл. 193°.

Э. Будовский

22905. О стереоизомерных 1-метил-4-этилциклогексанах. Казанский Б. А., Либерман А. Л., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 5, 877—880

Стереоизомеры 1-метил-4-этилциклогексана (I) синтезированы по схеме: *п*-толуидин→*п*-толилдиазонийбромид → *п*-бромтолуол (II) → **1-метил-4-этил**бензол (III) → I →*транс*-I и *цис*-I. Смесь стереоизомеров I (83,3 *г*) получена гидрированием по Н. Д. Зелинскому III (95 *г*, при 175° над 20 *мл* Pt-угля, объемная скорость пропускания 0,4—0,5), приготовленного с выходом 48% по Вюрцу — Фиттигу в дипропиловом эфире (300 *мл*) из II (т. зам. 26,5°; 1 моль), бромистого этила (1,6 моля) и металлич. Na (2,5 *г-атома*). Р-ция велась при 80—90° в течение 5 час. Точной ректификацией на колонке эффективностью ~80 теоретич. тарелок при флегмовом числе 100 из смеси I (81,3 *г*, $n^{20}D$ 1,4328) выделены *транс*-I (9,85 *г*), т. кип. 149,05—149,15°/760 *мм*, т. пл. —80,8°, $n^{20}D$ 1,4304, d_4^{20} 0,7798, и *цис*-I (9,75 *г*), т. кип. 152,55—152,6°/760 *мм*, застекловывается в жидком N_2, $n^{20}D$ 1,4374, d_4^{20} 0,7969. При сопоставлении свойств 1,4-диметил-, 1-метил-4-этил- и 1-метил-4-изопропилциклогексанов установлено, что с увеличением мол. весов стереоизомеров их т-ры кипения, показатели преломления и уд. веса сближаются. О. Стерлигов

22906. Алициклические соединения с четвертичным атомом углерода. III. Окисление некоторых *гем*-производных циклогексана кислородом в ультрафиолете. Шюрдоглу, Макестьо (Composés alicycliques à carbone quaternaire. III. Oxydation de quelques dérivés gem cyclohexaniques par l'oxygène, sous U-V. Chiurdoglu G., Maquestiau A.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 9-10, 571—578 (франц.)

Установлено, вопреки ранее опубликованным данным (см. Chavanne G., Bull. Soc. chim. France, 1934, **43**, 361), что *гем*-диалкильные производные циклогексана (I) как и сам I окисляются O_2 в УФ-свете. Испытаны (приведена т-ра окисления в °C): I, 70; 1,1-диметил-I (II), 110; 1,1,3,3-тетраметил-I, 120; 1,1,3-триметил-3-этил-I, 120; 1,1,3-триметил-3-изопропил-I, 120. В результате окисления I получены метаналь (III) (полиоксиметилен) и смесь к-т (выход 2—5%), в которой идентифицированы адипиновая, валериановая, глутаровая к-ты и HCOOH. При окислении II кроме III выделены и идентифицированы β,β-диметиладипиновая (IV), диметилмалоновая к-ты и HCOOH. Авторы считают, что образующиеся при окислении следы перекиси под действием УФ-света претерпевают мономолекулярное расщепление: $ROOH + h\nu \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$, и образующийся свободный радикал типа $CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2CHO\cdot$ (кольцо) размыкает цикл. Образующийся радикал $\dot{C}HOCH_2C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2\cdot$ далее окисляется в IV или в соответствующую монокарбоновую к-ту. Последние могут претерпевать дальнейшее деструктивное окисление. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 10878. В. Антонов

22907. Химия полигалоидциклогексанов. Сообщение XLII β и γ- 1,1,2,2,3,4,5,6-октахлорциклогексан, 1ЭП2ЭП3Э4Э5П6Э и 1ЭП2ЭП3Э4Э5Э6П. Римшнейдер (Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen, XLII. Mitteilung β- und γ-1.1.2.2.3.4.5.6-Oktachlorcyclohexan, 1ea2ea3e4e5a6e und 1ea2ea3e4e5e6a. Riemschneider Randolph), Chem. Ber., 1955, **88**, № 11, 1694—1696 (нем.)

Из продуктов хлорирования ζ -и η -$C_6H_5Cl_7$, а также *о*-дихлорбензола (I) и циклогексана выделен $C_6H_4Cl_8$ (II), т. пл. 102°. Действием Cl_2 на γ-$C_6H_6Cl_6$ (III), γ или ε-$C_6H_5Cl_7$ получен $C_6H_4Cl_8$ (IV), т. пл. 78°. При нагревании как II, так и IV с Zn-пылью и CH_3OH образуется I, что указывает на принадлежность II и IV к ряду 1.1.2.2.3.4.5.6; при обработке II жидким Cl_2 получен $C_6H_3Cl_9$, т. пл. 95°. На основании этих данных и дипольных моментов в C_6H_6 при 30° (1,82 *D* для II, 1,43 *D* для IV) изомеру II приписана конфигурация 1ЭП2ЭП3Э4Э5П6Э (β-форма), IV — 1ЭП2ЭП3Э4Э5Э6П (γ-форма). Из 50 *г* I и 87 *г* жидкого Cl_2 (15°) через несколько дней после удаления избытка Cl_2, растворения в петр. эфире, насыщ. CH_3NO_2, и хроматографирования на SiO_2, пропитанном CH_3NO_2, выделены α-$C_6H_4Cl_8$ и 3,5 *г* II, т. пл. 102° (из петр. эф.). Из 30 *г* III и 45 *г* жидкого Cl_2 после стояния 7 дней на открытом воздухе, удаления избытка Cl_2, растворения остатка (35 *г*) в 50 *мл* CH_3OH и кристаллизации при низкой т-ре выделено ~5—6 *г* IV, т. пл. 78° (из петр. эф. с добавлением CH_3OH или *изо*-C_3H_7OH). Сообщение XLI см. РЖХим, 1957, 139. В. Стромский

22908. Химия полигалоидциклогексанов. Сообщение XLIX. Так называемый «1,3,5-трихлор-2.4.6-трибромциклогексан с точкой плавления 171°» (Краткое сообщение). Римшнейдер (Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitteilung XLIX: Das sogenannte «1,3,5-Trichlor-2,4,6-tribrom-cyclohexan vom Schmelzpunkt 171°». (Kurze Mitteilung). Riemschneider R.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 6, 1030—1031 (нем.)

Выделение изомерных 1,2-дибром-3,4,5,6-тетрахлорциклогексанов (I) и 1,2,3,4-тетрабром-5,6-дихлорциклогексанов (II) из продуктов одновременного хлорирования и бромирования C_6H_6 удается при проведении р-ции в особых условиях. Выделение α-I возможно при хлорировании C_6H_6, содержащего 1—2% Br_2, выделение α-II — в случае прибавления C_6H_6 по каплям к избытку Br_2 с одновременным введением Cl_2. При применении Br_2 в других соотношениях образуются смеси, т. пл. 160—178°, очень трудно поддающиеся разделению. В-во, полученное ранее в аналогичных условиях и описанное в качестве 1,3,5-трибром-2,4,6-трихлорциклогексана (РЖХим, 1955, 51780), по мнению автора, является смесью I и II, с преобладанием α-изомеров. А. Хорлин

22909. 1,3,4,5,6-пентахлорциклогексен-1 с т. пл. 36,5—36,8°C. Фрикке (1,3,4,5,6-Pentachlorcyclohexen-(1) vom Schmp. 36,5—36,8°C. Fricke G.), J. prakt. Chem., 1956, **5**, № 5-6, 304—305 (нем.)

1,3,4,5,6-пентахлорциклогексен-1 (I), известный до сих пор лишь как вязкая жидкость, получен в виде кристаллов с т. пл. 36,5—36,8°. I, синтезированный дегидрохлорированием α-или γ-гексахлорциклогексана смесью C_5H_5N-ксилол, закристаллизовывается лишь после охлаждения сухим CO_2 и 4-месячного стояния, дальнейшая очистка I достигается перекристаллизацией из *изо*-C_3H_7OH. Л. Хейфиц

22910. Производные циклогексана. Часть I. Получение *цис*- и *транс*-3,3,5-триметилциклогексанолов и доказательство их конфигурации. Пеппиатт, Уиккер (Cyclohexane derivatives. Part I. Preparation of *cis*- and *trans*-3,3,5-trimethylcyclohexanol and proof of configuration Peppiatt E. G., Wicker R. J.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3122—3125 (англ.)

Гидрирование изофорона (I) над скелетным Ni-катализатором или другими каталитич. или некаталитич. методами приводило к различным смесям эпимерных 3,3,5-триметилциклогексанолов, которые фракционированием и кристаллизацией были разделены на изомер с т. пл. 37,3° (II) и изомер с т. пл. 57,3° (III). Изучением диаграмм плавкости установлен состав этих смесей, а также смесей, описанных другими авторами. На основании того, что чистые II и III в присутствии Ni в атмосфере H_2 эпимеризуются в смесь II и III, в которой преобладает II (более устойчивый), и того, что ИК-спектр II (в отличие от

III) показал наличие в нем H-связи (аналогично ИК-спектру *цис*-3-метилциклогексанола, **IV**), **II** должен иметь OH- и 5-CH_3- группы в экваториальных положениях и быть *цис*-изомером. Соответственно **III** придана *транс*-конфигурация. Р-р 138 *г* **I** в 100 *мл* CH_3OH 16 час. гидрируют при ~20° и давлении H_2~4 *ат* над 7 *г* Ni и получают смесь **II** и **III** (93%, т. пл. 53—54°), содержащую 86—88% **III**; чистый **III**, т. кип. 76°/10 *мм*, т. пл. 57,3° (из петр. эф. и из CH_2Cl-CH_2Cl); α-нафтилуретан, т. пл. 132° (из петр. эф.); 3,5-динитробензоат, т. пл. 98° (из сп.); кислый фталат, т. пл. 122,5° (из абс. сп.); фталат, т. пл. 57° (из водн. сп.). 138 *г* **I** гидрируют 14 час. над 7 *г* Ni при 130° и ~4 *ат* H_2 и получают смесь **II** и **III** (94%, т. пл. 27°), содержащую 70% **II**; чистый **II**, т. кип. 86°/10 *мм*, т. пл. 37,3°; α-нафтилуретан, т. пл. 71° (из петр. эф.); 2,5-динитробензоат, т. пл. 71° (из сп.); кислый фталат, т. пл. 129° (из CH_3COOH); фталат, т. пл. 93° (из абс. сп.). 10 *г* смеси **II** и **III** (содержит 88% **III**) и 0,5 *г* Ni встряхивают 9 час. при 130° и ~4 *ат* H_2 и получают смесь **II** и **III**, содержащую 70% **II**. 5 *г* смеси **II** и **III** (содержит 95% **II**) и 0,25 *г* Ni встряхивают 9 час. при 140° и ~4 *ат* H_2 и получают смесь **II** и **III**, содержащую 73% **II**. Гидрируют **I**, как описано (Morgan, Hardy, Chem. and Ind., 1933, 518), над Cu-$BaCrO_4$-катализатором Адкинса (J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 1139) и получают смесь **II** и **III**, содержащую 70% **II**. Гидрируют 50 *г* 3-метилциклогексанона над 2,5 *г* Ni при ~4 *ат* H_2 и получают смесь **IV** и *транс*-3-метилциклогексанола (**V**), содержащую 77% **V**, 26 *г* смеси нагревают 30 мин. при 130° с 54 *г* 3,5-динитробензоилхлорида и получают смесь 3,5-динитробензоатов **IV** и **V**, разделенную кристаллизацией из CH_3OH. Смесь 10 *г* 3,5-динитробензоата **V** (т. пл. 108—111°) с р-ром 3 *г* KOH в 25 *мл* воды и 250 *мл* спирта кипятят 24 часа и получают **V**, т. кип. 170—171°/772 *мм*, $n^{20}D$ 1,4581. Гидрируют 100 *г* *м*-крезола над 5 *г* Ni при 160° и ~4 *ат* H_2 и получают смесь **IV** и **V**, содержащую 55% **IV**, 62 *г* которой нагревают 24 часа при 100° с 74 *г* фталевого ангидрида, экстрагируют $CHCl_3$ и получают кислый фталат **IV** (**VI**), т. пл. 94°. Смесь 10 *г* **VI** с р-ром 3 *г* KOH в 25 *мл* воды и 250 *мл* спирта кипятят 48 час. и получают **IV**, т. кип. 175°/777 *мм*, $n^{20}D$ 1,4579.

В. Андреев

22911. Специфичность никелевых катализаторов. Влияние органических добавок на восстановительное дезоксиметилирование и дегидроксилирование первичных спиртов. Пайнс, Шаманэнгар, Посл (Specificity of nickel catalysts. Effect of organic additives upon the reductive dehydroxymethylation and dehydroxylation of primary alcohols. Pines Herman, Shamainengar Muthu, Postl W. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5099—5102 (англ.)

Показано, что добавление небольшого кол-ва органич. сернистых соединений к Ni-катализаторам (НК) изменяет направление гидрирования первичных спиртов. Вместо восстановительного дезоксиметилирования (ВД) (РЖХим, 1954, 49661) идет при более высокой т-ре дегидроксилирование (ДГ) по схеме: $RCH_2OH + H_2 \rightarrow RCH_3 + H_2O$. Гидрирование (250—300°, 100 *ат*) 3-фенилпропанола, 3-циклогексилпропанола (**I**) и 2-циклогексилэтанола (**II**) над Ni на кизельгуре, скелетным Ni и осажденным Ni в присутствии тиофена (**III**) приводит соответственно к *н*-пропилбензолу, *н*-пропилциклогексану (**IV**) и этилциклогексану (**V**), тогда как в отсутствие **III** в тех же условиях **I** и **II** дают соответственно **V** и метилциклогексан. Добавление 0,6% **III** полностью подавляет ВД **I**, тогда как в присутствии 0,3% **III** ВД и ДГ протекают одновременно. Гидрирование **I** (300°, 100 *ат*) над Ni на кизельгуре в присутствии 0,3—1% диметилдисульфида, дибензилсульфоксида и камфорсульфоновой к-ты, а также $CHCl_3$ протекает только в направлении ДГ и приводит к **IV**, а в присутствии дибутилсульфона (**VI**) образуется 48% **V** и 52% **IV**. Пиридин (**VII**) не подавляет ВД, но совместное присутствие **VII** и **III** полностью ингибирует как ВД, так и ДГ и **I** остается неизменным. Анилин (**VIII**) совместно с **III** действует аналогично. Гидрирование 3,3-диметилбутанола (**IX**) и 1-метил-1-оксиметилциклогексана (**X**) над НК в присутствии **III** в условиях, аналогичных гидрированию **I**, сопровождается изомеризацией углеродного скелета и приводит в случае **IX** к смеси из 55% 2,2-диметилбутана и 40% 2,3-диметилбутана (**XI**), а в случае **X** к образованию **V**, метилциклогептана (**XII**) и 1,2-диметилциклогексана (**XIII**). Образование **XI**, **V**, **XII**, **XIII** и отсутствие 1,1-диметилциклогексана в продуктах гидрирования **X** показывают, что механизм р-ции состоит не в непосредственном гидрогенолизе OH-группы, а в промежуточном образовании ионов карбония, причем **V** и **XIII** образуются, вероятно, вследствие сужения иона метилциклогептилкарбония. Не исключена также возможность образования **V** вследствие миграции CH_3-группы, приводящей к промежуточному иону (1-метилциклогексил)-метилкарбония. Полученные результаты авторы объясняют отравлением каталитически активных центров (АЦ) НК и тем самым усилением присущих НК кислотных свойств, обусловливающих преимущественное протекание ДГ через первоначальную дегидратацию спирта. Эти выводы подтверждаются полной дезактивацией НК при совместном присутствии **III** и **VII** (или **VIII**), что обусловлено одновременным отравлением АЦ и подавлением кислотных свойств НК. Слабые ингибирующие свойства в отношении ВД у **VI** обусловлены, по-видимому, отсутствием свободной электронной пары у атома S, которая необходима для образования связи с АЦ.

Л. Хейфиц

22912. *Цис*-инозит — 1,3,5-триаксиально замещенное производное циклогексана. Андьял, Мак-Хью (*Cis*-inositol, a 1:3:5-triaxially substituted cyclohexane derivative. Angyal S. J., McHugh D. J.), Chemistry and Industry, 1955, № 30, 947—948 (англ.)

Гидрирование гексаоксибензола (**I**) на спец. Pd-катализаторе (Wieland, Wishart, Ber., 1914, **47**, 2082; Kuhn, Quadbeck, Röhm, Liebigs Ann. Chem., 1949, **565**, 1) приводит к смеси инозитов (**II**), циклогексанпентолов, циклогексантетролов и оксикетонов. Содержание **II** в смеси ~25%, причем преобладающим изомером является мезоинозит (выход ~17%). Реакционную смесь хроматографировали на порошкообразной целлюлозе из ацетоно-водн. р-ра (8:2 по объему) и из фракции с R_f 0,22 выделили ранее неизвестный *цис*-инозит (**III**), выход ~4%, т. пл ~390° (в предварительно нагретом Al-блоке); гексаацетат, т. пл. 208°; гексабензоат, т. пл. 252°. Кроме **III**, из реакционной смеси выделены *сцилло*-, *эпи*- и *dl*-инозиты, а также *цис*-пентаоксициклогексанон (**IV**), т. пл. 179—180° (разл.), конфигурация которого доказана превращением его в **III** при гидрировании над PtO_2. Гидрирование **IV** над PtO_2 в кислом р-ре приводит к *цис*-циклогексанпентолу, который с выходом 2% легко выделяется из смеси, образующейся при гидрировании **I**. При гидрировании **I** над скелетным Ni при высоком давлении также образуется **III**.

Л. Хейфиц

22913. Реакции органических перекисей. Часть VII. Реакция гидроперекисей 1-оксициклоалкилов с соединениями железа. Хокинс (Reactions of organic peroxides. Part VII. Reaction of 1-hydroxycyclo-

alkyl hydroperoxides with ferrous compounds. Hawkins E. G. E.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3463—3467 (англ.)

Исследовалось разложение гидроперекисей циклоалкилов под действием $FeSO_4$. Жидкая гидроперекись (ЖГ), получаемая при действии H_2O_2 на циклогексанон (I), реагирует с р-ром $FeSO_4$. образуя I, додекандикарбоновую (II), капроновую (III) и (вероятно) 6-оксикапроновую (IV) к-ты. Кристаллич. перекиси

R—A—O—O—A—R′ VI-VIII: O—A—O—O—A—O—O—A—O (циклич.) IX, где VI R=R′=OH; VII R=OH, R′=OOH; VIII R=R′=OOH; A = (циклогексилиден)

(КП) реагируют с большим трудом и дают меньшие выходы II. На этом основании делается заключение, что ЖГ состоит в основном из 1-оксициклогексилгидроперекиси-1 (V); КП придается строение (VI), (VII), (VIII) или (IX) — в зависимости от способа получения. При аналогичной обработке гидроперекисей, полученных из циклопентанона (X), циклогептанона (XI), 4-метилциклогексанона (XII), также образуются дикарбоновые к-ты, но с более низкими выходами; гидроперекиси 1-алкоксициклоалкилов дают эфиры соответствующих дикарбоновых к-т. Предполагается, что превращения гидроперекисей протекает через промежуточное образование радикала типа $\cdot CH_2(CH_2)_4COOH$. Смешивают 50 *мл* I и 20 *г* 90%-ной H_2O_2 при охлаждении. Полученную смесь прибавляют за 45 мин. к суспензии 250 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (XIII) в 500 *мл* 2 н. H_2SO_4 при 0—5°. Из кислой фракции продуктов р-ции выделяют 25,8 *г* II, 5,8 *г* смеси III и IV и 7,7 *г* I. Приведена таблица зависимости выходов I, II III и IV от условий проведения р-ции. КП, полученную смешиванием 50 *мл* I, 50 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 2 *мл* HCl, растворяют в 100 *мл* спирта и обрабатывают, как указано выше, получают 5,1 *г* II, 17,9 *г* I, 7,6 *г* III и 11,8 *г* остатков. Если I и 30%-ная H_2O_2 смешиваются в отсутствие HCl, то после аналогичной обработки выделяют 16,8 *г* II, 13,8 *г* I и 6,9 *г* III, остаток — 4,3 *г*. При хранении смеси 200 *мл* 5—6%-ной H_2O_2 и 25 *г* I получают 25—26 *г* КП (А) с т. пл. 91—93° (из бзл.). Аналогично из смеси 200 *мл* 6%-ной H_2O_2, 25 *г* I и 5 *мл* HCl получают 25,7 *г* КП (Б) с т. пл. 80,5—81,5° (из водн. CH_3OH). При действии XIII на 25 *г* А выделяют от 2,6 до 4,4 *г* II, 3,8—6,8 *г* I и 2,0—3,6 *г* смеси III и IV; при аналогичной обработке Б выделяют 1—1,3 *г* II, 5,5—7,5 *г* I и 5,5—7,5 *г* смеси III и IV — в зависимости от условий проведения р-ции. 50 *г* X и 23 *г* 90%-ной H_2O_2 оставляют на 2 часа и обрабатывают как указано выше, получают 5,5 *г* себациновой к-ты, 18,1 *г* X и 2,0 *г* валериановой к-ты. 25 *г* XI, 30 *г* 30%-ной H_2O_2 и конц. HCl оставляют на 3 дня и прибавляют к 125 *г* XIII в 250 *мл* 2 н. H_2SO_4, получают 8,5 *г* XI, энантовую к-ту и 3,5 *г* тетрадекандикарбоновой-1,14 к-ты. Смесь 50 *г* XII и 20 *г* 90%-ной H_2O_2 оставляют на ночь и обрабатывают обычным образом, получают 12,5 *г* XII, ~10 *г* 4-метилкапроновой к-ты, т. кип. 208—212° (амид, т. пл. 95—96°; *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 45—46°) и 4,9-диметилдодекандикарбоновую-1,12 к-ту, т. пл. 94—95,5° (из бзл.-петр. эф.). 100 *г* циклогексилметилового эфира (XIV) (т. кип. 132—133°, $n^{20}D$ 1,4355, получен с ~50%-ным выходом при действии $(CH_3)_2SO_4$ на циклогексилат Na в р-ре диизопропилбензола) окисляют O_2 (20 час. при 100°), непрореагировавший XIV отгоняют, остаток обрабатывают XIII; получают I, 1,2 *г* III и 1,4 *г* II. При аналогичном окислении 2,2-дициклогексилоксипропана (т. кип. 140°/15 *мм*, получен из ацетона и циклогексилортоформиата) образуется перекись, которая при действии XIII дает I, циклогексанол, циклогексилформиат, циклогексилацетат и адипиновую к-ту. Часть VI см. РЖХим, 1954, 42872.

Э. Мистрюков

22914. Катализируемая кислотой реакция азотистоводородной кислоты с некоторыми алициклическими спиртами. Бойер, Кантер (The acid-catalyzed reaction of hydrogen azide upon certain alicyclic alcohols. Boyer J. H., Canter F. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 3287—3290 (англ.)

Изучено взаимодействие HN_3 с циклопентанолом (I), циклогексанолом (II), циклогептанолом (III), 2-метилциклогексанолом (IV) и ментолом (V) в присутствии конц. H_2SO_4. Р-ция протекает по карбониевому механизму, причем промежуточно образующийся карбазид $RNH—\overset{+}{N}_2$ разлагается с отщеплением протона и выделением N_2 двумя путями: 1) с образованием имина и, далее, после гидролиза кетона и 2) с расширением цикла (за счет внедрения в него азота) и образованием циклич. шиффова основания $\overline{(CH_2)_nCH=N}$. При взаимодействии HN_3 с I образуются циклопентанон (следы) и пиперидеин в виде тримера — изотрипиперидеина (VI), выход 60%, т. пл. 96,2—97° (из ацетона). Из II и III наряду с продуктами уплотнения образуются соответственно циклогексанон (VII), выход 7,9%, и циклогептанон, выход 7,3%. Р-ция с IV протекает, по-видимому, через образование более устойчивого *трет*-1-метилциклогексилкарбониевого иона, который, взаимодействуя с HN_3, дает карбазид $\overline{(CH_2)_5C}(CH_3)NHN_2^+$, превращающийся после гидролиза в VII (следы) и Δ^1-2-метилазациклогептен (VIII), выход 30%, т. кип. 66°/34 *мм*, $n^{22}D$ 1,4772. Р-ция с V, по-видимому, также протекает через образование устойчивых *трет*-карбониевых ионов, которые, взаимодействуя с HN_3, дают ацетон (выход 7,2%), метил-(4-метилциклогексил)-кетон (IX) (выход 23%, т. кип. 87,5°/22 *мм*, $n^{21}D$ 1,4445), смесь *цис*- и *транс*-4-метилциклогексиламинов (X) (выход 14,3%, т. кип. 149,5—150,5°/765 *мм*, $n^{28}D$ 1,4466) и Δ^1-2-изопропил-5-метилазациклогептен (XI), выход 6,7%, т. кип. 198—201°, $n^{29}D$ 7,4564. Наличие в XI азметиновой группы подтверждено ИК-спектром. Циклич. шиффовы основания (VI, VIII и XI) легко полимеризуются, но, в отличие от алифатич., трудно гидролизуются. При восстановлении VI над Pt (из PtO_2) образуются α, β-дипиперидил и пиперидин, а восстановление VIII над Pt (из PtO_2) при 3 *ат* в р-ре HCl приводит к 2-метилгексаметиленимину, выход 40%, т. кип. 59—61°/22 *мм*, $n^{27}D$ 1,4569; хлоргидрат, т. пл. 199—201° (из эф.-*изо*-C_3H_7OH); бензсульфамид, т. пл. 75—77° (из водн. сп.). Окисление IX (5 *г*) с помощью NaOBr приводит к смеси *цис*- и *транс*-4-метилциклогексанкарбоновых к-т, выход 4,1 *г*, т. кип. 77—80°/0,05—2 *мм*, $n^{32}D$ 1,4493, а при дегидрогенизации IX над S (18 час., 200—210°) образуется *n*-метилацетофенон. Деазотирование X и последующее окисление хромпиком приводит к 4-метилциклогексанону. Приведен ИК-спектр XI.

Л. Хейфиц

22915. Синтетические исследования в ряду циклогептатриенона. Часть IV. 3-Окситропон. Джонс, Джонсон, Тишлер (Synthetic experiments in the cycloheptatrienone series. Part IV. 3-hydroxytropone. Johns R. B., Johnson A. W., Tišler M.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4605—4616 (англ.)

С целью изучения ароматич. характера тропонов осуществлен синтез 3-окситропона (I). При действии Br_2 в водн. CH_3COOH на 3,5-диметоксициклогептатриенкарбоновую к-ту (II) (см. часть III, РЖХим, 1955, 28857) получен 2,5,7-трибром-3-окситропон (III).

Строение **III** подтверждается превращением **III** (с CH_3ONa) в 2-бром-3-окси-5,7-диметокситропон (**IV**), который при отщеплении Br дает 6-окси-2,4-диметокситропон (**V**); омыление **V** в 4,6-диокситрополон (**VI**) и перегруппировка **VI** действием КОН дает 3,5-диоксибензойную к-ту. Немного **I** получено гидрированием **III** в присутствии $Pd/BaSO_4$, избирательно отравленного с помощью $(CH_3COO)_2Pb$. Одновременно получен, по-видимому, 5-бром-3-окситропон (**VII**). **I** синтезирован также двумя другими методами: (А) **II** декарбоксилировали в 1,3-диметоксициклогептатриен (**VIII**) и **VIII** окисляли (действием Br_2) до 3-метокситропона (**IX**). Омыление **IX** дало **I** и немного 2-бром-5-окситропона (**X**). (Б). Из вератрола и $N_2CH_2COOC_2H_5$ (см. Bartels-Keith, Johnson, Taylor, J. Chem. Soc., 1951, 337) получали этиловый эфир 2,7-диметоксициклогептатриенкарбоновой к-ты (**XI** к-та). Строение **XI** доказано гидрированием до 2,7-диметоксициклогептанкарбоновой к-ты и действием Br_2 превращением в 3-окситропонкарбоновую к-ту (**XII**). Декарбоксилирование **XI** дало **VIII**. Окисление **VIII** (Br_2) и омыленье образовавшегося **IX** дало **I**. **I** проявляет основные свойства (pK_α 5,4), дает бромгидрат и пикрат. Интенсивность полосы поглощения в УФ-спектре **I** больше, чем у трополона (**XIII**). ИК-спектр **I** указывает на наличие сильных межмолекулярных связей. **I** и **III** с CH_2N_2 дают соответствующие метиловые эфиры. При бромировании **I** получается 2-бром-3-окситропон (**XIV**). Кислый гидролиз **XIV** дает 3-окситрополон (**XV**). При сплавлении **XV** с КОН образуется салициловая к-та. **XV** получается также при гидролизе 3-бромтрополона (**XVI**). Омыление **XVI** HBr в водн CH_3COOH дает **XIII**. **XIV** и **IX** не изменяются при действии CH_3ONa в CH_3OH, тогда как 2-бром-3-метокситропон превращается в тех же условиях в 2-метоксибензойную к-ту. Сплавление **I** с КОН при 300° дает смесь α-резорциловой к-ты (**XVII**), $(COOH_2)$ и немного, по-видимому, *м*-оксибензойной к-ты. Образование **XVII** объясняется р-цией гидроксилирования **I** в 3,5-диокситропон. Установлено, что полученная ранее (см. часть III) 4-бром-3-метокси-5-кетоциклогептатриенкарбоновая к-та (**XVIII**) является 6-бром изомером **XVIII** (**XIX**). Гидролиз (HCl, к-та) **XIX** дает стипитатовую (**XX**), а не изостипитатовую (**XXI**) к-ту, как считали ранее (см. там же). Осуществлен синтез **XXI**, исходя из **II**. Действием на **II** Br_2 в лед. CH_3COOH получена 3-окси-5-кетоциклогептатриенкарбоновая к-та (**XXII**). Дальнейшее бромирование **XXII** дает 4-бром-3-окси-5-кетоциклогептатриенкарбоновую к-ту (**XXIII**). Кислый гидролиз **XXII** дает **XXI**. Сплавление **XXI** с КОН (300°) дало 2-окситерефталевую к-ту. УФ- и ИК-спектры **XXI** сходны со спектрами **XX** и трополонкарбоновой-4 к-ты. В области 300—400 *мμ* **XXI** имеет характерную для 3-окситрополонов полосу поглощения. К 1 *г* **II** в лед. CH_3COOH (10 *мл*) и H_2O (2 *мл*) прибавляли по каплям 1 *мл* Br_2 при 0°, выдерживали 15 мин. при 15° и добавляли 50 *мл* H_2O и оставляли при 0° на 24 часа; выход **III** 1,35 *г*, т. пл. 222° (разл., из CH_3OH); метиловый эфир **III** (из 0,5 *г* **III**, 50 *мл* CH_3OH и избыток CH_2N_2 в эфире), т. пл. 198—199° (разл., из CH_3OH). 1,98 *г* **III** прибавили к р-ру 1,5 *г* Na в 100 *мл* абс. CH_3OH, кипятили 2 часа и добавили 10 *мл* воды и оставили на 1 час. Выделившийся осадок растворили в воде, подкислили 3 н. HCl; выход **IV** 94%, т. пл. 221° (разл., из CH_3OH). 1,36 *г* **IV** суспендировали в CH_3OH, прибавили 10%-ный водн. р-р NaOH до растворения. Добавили 0,4 *г* CH_3COOK и 0,1 *г* угля, профильтровали и гидрировали над 10%-ным Pd/C (0,2 *г*) до присоединения 1 моля H_2. Подкислением, разбавлением H_2O и охлаждением выделили **V**, выход 0,57 *г*. Из маточного р-ра получено еще 76 *мг* **V**, т. пл. 210° (разл., из воды). Нагревание (12 час., 110°) **V** с 48%-ной HBr и добавление к упаренной досуха и разб. водой (0,5 *мл*) массе CH_3COOK до pH дало **VI**, т. пл. 222° (разл., из воды). **III** (1 *г*) переведен в K-соль и ее р-р в 100 *мл* C_2H_5OH и 30 *мл* воды гидрировали (2,9 моля H_2) над $Pd/BaSO_4$ (10% Pd), отравленным $(CH_3COO)_2Pb$. После отгонки р-рителя остаток растворили в 1 н. HCl и извлекли эфиром и этилацетатом. В эфир. р-р пропустили HCl (газ) и выделили **I** в виде пикрата; выход пикрата 50 *мг*. В одном опыте выделено немного **VII**, т. пл. 207°. **VIII** получали из 1 *г* **II** нагреванием с 10 *г* Cu-бронзы. Из трех опытов получено 0,73 *г* **VIII**, т. кип. 80—81°/3 *мм*. Из **XI** т. пл. 188—189° (разл., из CH_3OH)); гидразид **XI**, т. пл. 162—163°, (разл., из C_2H_5OH) получен **VIII** с выходом 38%, $n^{20}D$ 1,5374. Действием 1,4 *г* Br_2 в CCl_4 (5 *мл*) на р-р **VIII** (1,35 *г*) в $CHCl_3$ (15 *мл*) при охлаждении (< 5°) получен **IX**, выход 1,05 *г*. Омыление **IX** 48%-ной HBr и H_2O (1 : 1) при 110° (3 часа) дало **I**, выход 0,57 *г*, т. пл. 179—180° (разл., из воды или этилацетата-CH_3OH). Из фильтрата выделен **I** в виде пикрата, выход 0,49 *г*, т. пл. 165° (разл., из воды). Наряду с **I** выделен **X**, т. пл. 208°. Окисление р-ра 0,6 *г* **VIII** (из **XI**) в 10 *мл* $CHCl_3$ действием 0,6 *г* Br_2 в 5 *мл* $CHCl_3$ дало бромгидрат **IX** (выход 17%, т. пл. 121—122°, (разл.); пикрат **IX**, т. пл. 146 и 128° (две формы). **IX** (кипит при т-ре бани 60—70°/0,5 *мм*) получен также из **I** и CH_2N_2 в эфире. Действие 1,1 *мл* р-ра Br_2 в CH_3COOH (10 *мл*) на р-р 0,24 *г* **I** в лед. CH_3COOH (15 *мл*) дало **XIV**, выход 0,26 *г*, т. пл. 214° (разл., из сп.); метиловый эфир **XIV**, т. пл. 118—119° (из сп.). Нагревание 0,15 *г* **XIV** со смесью 12 *мл* конц. HBr, 10 *мл* лед. CH_3COOH и 1,5 *мл* воды (180°, 15 час.) дало **XV**, т. пл. 128—130°. Нагревание р-ра 0,49 *г* **XVI** в 5 *мл* CH_3COOH с 5 *мл* конц. HCl и 2 *мл* воды при 160—180° (12 час.) дало **XV**, выход 66%, т. пл. 136° (из сп.). 0,3 *мл* Br_2 в 3 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *г* **II** в 15 *мл* CH_3COOH дали *о*-метиловый эфир **XXII** (выход 0,58 *г*), омыление 0,39 *г* которого (48%-ной HBr, 110°, 5 час.) привело к **XXII**, выход 0,24 *г*, т. пл. 201—203° (разл., из воды). Бромирование **XXII** (0,42 *г*) в CH_3COOH привело к **XXIII** (0,53 *г*, т. пл. 224°). Нагреванием р-ра **XXIII** (0,34 *г*) в 7 *мл* CH_3COOH, 2 *мл* воды и 10 *мл* 11 н. HCl (180°, 16 час.) дало **XXI**, выход 0,13 *г*, т. пл. 282° (из воды или водн. сп.). Нагревание р-ра 0,4 *г* **XIX** (см. РЖХим, 1954, 40915) в 7 *мл* CH_3COOH, 3 *мл* воды и 11 *мл* конц. HCl при 180°, 11 час. дало **XX**; выход 0,12 *г*, т. пл. 280—283° (из воды). Приведены значения максимумов УФ- и ИК-спектров для: **I**, **III**, метилового эфира **III**, **V**, **VI**, **VIII**, **X**, **XI**, этилового эфира **XI**, гидразида **XI**, **XIV**, метилового эфира **XIV**, **XXI**, **XXII**, **XXIII**.

В. Антонов

22916. Синтетические исследования в ряду циклогептатриенона. Часть V. Некоторые производные 4-окситропона. Джонс, Джонсон, Лангеман, Меррей (Synthetic experiments in the cycloheptatrienone series. Part V. Some derivatives of 4-hydroxytropone. Johns R. B., Johnson A. W., Langemann A., Murray J.), J. Chem. Soc., 1955, Febr. 309—314 (англ.)

Предприняты попытки получения 4-окситропона замещением СООН-группы тропонкарбоновой-4 к-ты (**I**) на гидроксил. **I** была получена из 4-метоксициклогептатриен-1,3,5-карбоновой к-ты (**II**) (см. J. Chem. Soc., 1952, 4461), причем выход **II** увеличен до 58%. Строение **I** как замещ. тропона подтверждено изучением ИК-спектра. При действии на **I** избытка Br_2 образуется дибромтропонкарбоновая-4 к-та (**III**). **III** и NH_2OH дают 2 аминотропонкарбоновую-5 к-ту (**IV**), которая при действии щелочи превращается в известную трополонкарбоновую-5 к-ту (**V**). Попытки за-

менить COOH-группу в I на бром, OH- или NH_2-группы при помощи р-ции Шмидта, р-ции Курциуса или действием Br_2 на I или ее Ag-соль оказались безуспешными. Применение к диметиловому эфиру хинола (VI) метода расширения цикла (см. синтез 3-окситропона, часть IV пред. реф.) привело к получению 3,6-диметоксициклогептатриенкарбоновой к-ты (VII) наряду с *п*-метоксифеноксиуксусной к-той (VIII). При окислении бромом VII дает 5-метокситропонкарбоновую-3 к-ту (IX), гидролиз которой приводит к образованию 5-окситропонкарбоновой-3 к-ты (X). Строение X подтверждено перегруппировкой ее в 5-оксиизофталевую к-ту при действии щелочи. При действии на VII Br_2 образуется, по-видимому, 2,6-дибром-4-окситропон (XI). Получены производные II: метиловый эфир II, n_D^{18} 1,5625, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 223—225 и 314—315 *мμ* (lg ε 4,17 и 4,05); амид II, т. пл. 141—142° (из эф.), т. возг. 125°/0,1 *мм*. Ag-соль I получали нейтр-цией р-ра 3,7 *г* I в 20 *мл* воды 4 н. водн. NaOH до pH 7 и обработкой 4,6 *г* $AgNO_3$, выход 4,29 *г*, ИК-спектр Ag-соли I 1634, 1555, 1541, 1418, 1277, 1227, 1105, 1034, 952, 907, 876, 849, 819, 810, 801, 777, 749 $см^{-1}$. 0,767 *г* I растворяли в 50 *мл* безводн. CH_3OH и 0,5 *мл* пиридина и добавляли р-р дициклогексилкарбодиимида в 30 *мл* безводн. эфира, через 30 мин. (20°) эфир отгоняли, остаток извлекали теплым эфиром и получали метиловый эфир I, т. пл. 90°, ИК-спектр 1715, 1634, 1610, 1587, 1435, 1364, 1277, 1227, 1214, 1186, 1111, 1083, 1030, 943, 899, 867, 847, 813, 800, 773 $см^{-1}$. Метиловый эфир I также получали из Ag-соли I и CH_3J. Р-р 0,601 *г* I в 30 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывали 0,85 *мл* Br_2 и кипятили 1 час; после отгонки р-рителя получали III, выход 0,882 *г*, т. пл. 182—183° (разл.; из бзл.-циклогексана). 0,634 *г* I нагревали (15 мин.) с 20 *мл* спирта и 0,9 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 3 *мл* пиридина; охлаждением выделяли IV, выход (включая выделенный из маточного р-ра IV) 0,587 *г*, т. пл. 280—282° (разл.; из сп.), ИК-спектр 3279, 3155, 1704, 1647, 1616, 1585, 1355, 1280, 1224, 1156, 1087, 897, 866, 823, 761, 745 $см^{-1}$. Кипячением (2 часа) 0,307 *г* IV с 15 *мл* 4 н. водн. NaOH с последующим подкислением получали V, выход 0,283 *г*, т. пл. 187° (в запаянной трубке; из CH_3COOH), ИК-спектр 3125, 1698, 1618, 1570, 1550, 1497, 1418, 1321, 1295, 1230, 1205, 1072, 769, 751, 731, 691 $см^{-1}$; диметиловый эфир V, т. пл. 185°, ИК-спектр 1724, 1631, 1585, 1513, 1404, 1362, 1299, 1277, 1255, 1215, 1176, 1120, 1082, 974, 942, 892, 861, 817, 771, 722, 696 $см^{-1}$. Нагреванием 300 *г* VI с $N_2CHCOOC_2H_5$ при 150—155° (5 час.) получали продукт (30 *г*) с т. кип. 115—160°/0,2 *мм*, 5 *г* которого омыляли KOH в 90%-ном водн. CH_3OH при 0° в течение 15 мин., причем выделяли K-соль VIII, выход 2,3 *г*, и затем фильтрат нагревали при 60—70° 2 часа; подкислением и кристаллизацией при 0° выделяли VII, выход 0,74 *г*, т. пл. 153—154° (из бзл.-циклогексана), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 356—357 и 222 *мμ* (lg ε 3,59 и 4,32). Р-р 0,3 *мл* Br_2 в 3 *мл* CCl_4 прибавляли к р-ру 1 *г* VII в 10 *мл* $CHCl_3$ при 0°, нагревали до 60° 5 мин. и выделившееся масло обрабатывали 2 *мл* воды, получали IX, выход 0,76 *г*, т. пл. 190° (разл.; из воды), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 352—353 и 222 *мμ* (lg ε 4,11 и 4,32). 0,15 *г* IX в 4 *мл* 48%-ной воды HBr и 1 *мл* H_2O нагревали 3 часа при 100°, после удаления р-рителя и обработки 3 *мл* водн. получали X, выход 0,13 *г*, т. пл. 240° (из воды), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 356—359 и 221—223 *мμ* (lg ε 4,09 и 4,29), ИК-спектр 2941—2703, 1786, 1715, 1647, 1629, 1595, 1531, 1486, 1422, 1379, 1351, 1238, 1098, 962, 904, 893, 850, 815, 778, 760, 706 $см^{-1}$. 0,8 *мл* Br_2 прибавляли к р-ру 0,45 *г* VII в 8 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *мл* H_2O при 0°, смесь выдерживали 30 мин. при 20°, разбавляли 25 *мл* H_2O и оставляли при 0° 36 час., получали XI, выход 0,1 *г*, т. пл. 188—189° (разл.; из водн сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 370, 247, 386—388 *мμ* (lg ε 4,16, 4,24, 4,12 соответственно) ИК—спектр: 1626, 1538, 1299, 1274, 1250, 1153, 1124, 993, 951, 921, 846, 781, 761, 724 $см^{-1}$. Изучена р-ция диметиланилина с $N_2CHCOOC_2H_5$ (при 160°). Установлено, что при этом образуется N-метил-N-фенилглицин, выделенный в виде амида, т. пл. 162° (из водн. CH_3OH). В. Антонов

22917. Синтез 4-окситропона. Коффи, Джонс, Джонсон (Synthesis of 4-hydroxytropone. Coffey R. S., Johns R. B., Johnson A. W.), Chemistry and Industry, 1955, № 23, 658 (англ.)

Для получения 4-окситропона (I) диметиловый эфир гидрохинона конденсируют с диазоуксусным эфиром. Декарбоксилирование полученной при этом 3,6-диметоксициклогептатриенкарбоновой к-ты (II) приводит к 1,4-диметоксициклогептатриену (III); при действии на III охлажд. р-ра Br_2 в CCl_4 получают 4-метокситропон. Деметилирование последнего 30%-ной HBr при 100° приводит к монобром-4-окситропону, т. пл. 215° (разл.), и I, т. пл. 212°, возгоняется при 130°/01 *мм*, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 333, 226—227 *мμ* и (в 0,1 н. NaOH) 360, 227—228 *мμ*; ИК-спектр 1645, 1600, 1529, 1439, 1282, 1212 $см^{-1}$; хлоргидрат, т. пл. 183° (разл.); pK_a 5,65. Бромированием I в лед. CH_3COOH получают дибромпроизводное с т. пл. 192°, вероятно, изомерное соединению, полученному ранее из II (см. пред. реф). Г. Свадковская

22918. Гидратация мостиковых α-дикетонов. Бернелл, Тейлор (Hydration of a bridged α-diketone. Burnell R. H., Taylor W. I.), J. Chem. Soc., 1955, June, 2054 (англ.)

Авторы считают, что перегруппировка 1,2,3,4-тетрахлор-5,6-диоксо-7-фенилбицикло-(2,2,2)-октена-2 (I) в 2,3-дихлор-6-фенилциклогексадиен- 1,3-дикарбоновую -1,4 к-ту (II) под действием щелочей протекает не через кетен, как предполагалось ранее (РЖХим, 1956, 19142), а через гидратацию одной из карбонильных групп I с образованием моногидрата (III), который далее превращается в II через промежуточное соединение (IV). Образование III подтверждено с помощью УФ-спектра. Приведены УФ- и ИК-спектры I и III. Л. Хейфиц

22919. Синтез бицикло-[2,2,2]-октадиена-2,5. Хайн, Браун, Залков, Гордиер, Хайн (The synthesis of bicyclo-[2,2,2]-2,5-octadiene. Hine Jack, Brown John A., Zalkow Leon H., Gardner William E., Hine Mildred.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 3, 594—598 (англ.)

С целью изучения взаимодействия несопряженных двойных связей (гомосопряжение) осуществлен синтез бицикло-[2,2,1]-гептадиена-2,5 (I) и бицикло-[2,2,2]-октадиена-2,5 (II). I получен двумя способами: а) отщеплением хлора от 2,3- дихлорбицикло-[2,2,1]-гептена-5 (III) действием $Mg + MgJ_2$ и б) отщеплением HCl от 2-хлорбицикло-[2,2,1]-гептена-5 (IV) действием *трет*-C_4H_9OK. Строение I доказано гидрированием его над PtO_2 в бицикло-[2,2,1]-гептан. II синтезирован по схеме: 1,2-дибромциклогексан (V) $\xrightarrow{NaOH}$ циклогексадиен-1,3 (VI) $\xrightarrow{C_2H_4}$ бицикло-[2,2,2]-октен-2 (VII) $\xrightarrow{HBr}$ 2-бромбицикло-[2,2,2]-октан (VIII) $\xrightarrow{SO_2Cl_2}$

смесь 5- или 6-хлор-2-бромбицикло-[2,2,2]-октанов (IX) $\xrightarrow{C_6H_5NHK}$ II + C_6H_6 + C_2H_4. Дегидробромирование V с помощью хинолина, триэтаноламина и три-*н*-бутиламина приводит к преимущественному образованию циклогексена и C_6H_6. Строение II доказано с помощью ИК-спектра и гидрированием II в бицикло-[2,2,2]-октан (X). Пиролиз II дает C_6H_6 и C_2H_4, однако доказано, что эти продукты не являются продуктами разложения II. Попытки получить II: а) отщеплением хлора от 2,3-дихлорбицикло-[2,2,2]-октена-5, синтезированного в загрязненном виде присоединением *транс*-1,2-дихлорэтилена к VI, по методу Чугаева, а также пиролизом ацетата, б) дегидратированием 2-оксибицикло-[2,2,2,]-октена-5 или в) окислительным *бис*-декарбоксилированием ангидрида бицикло-[2,2,2]-октен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты оказались безуспешными. Безуспешными оказались также попытки получить I дегидратированием дегидро-α-норборнеола или дегалоидированием III действием NaJ в ацетоне. К кипящему р-ру, полученному прибавлением 0,78 моля J_2 к 2 молям Mg в 630 *мл* дибутилового эфира прибавляли при перемешивании 0,81 моля III и после фракционирования получали I, выход 25%, т. кип. 89—89,5°, $n^{26}D$ 1,4670, d_4^{26} 0,8992. 0,233 моля IV прибавляли к р-ру 0,5 молей K в 300 *мл* *трет*-C_4H_9OH, и смесь подвергали медленной перегонке на колонке; разбавлением водой последних 40 *мл* дистиллата и перегонкой выделившегося масла получали I, выход 25%. К 4 *л* этиленгликоля прибавляли 50 молей NaOH, отгоняли при 230° 700 *мл* воды и добавляли за 3 часа 16,5 моля V при 220—230° и одновременной отгонке продуктов р-ции. Получали 980 *г* в-ва с т. кип. 79—82°, $n^{24}D$ 1,4689, содержащего 81% VI, 15% циклогексена и 4% C_6H_6. 450 *мл* неочищ. VI насыщали C_2H_4 при 51 *ат*, выдерживали 34 часа при 280 ± 30° и перегоняли. Получали VII, выход 54%, т. кип. 130—135°, т. пл. 110—113°. 0,4 моля VIII, 0,75 моля SO_2Cl_2 и немного перекиси бензоила кипятили 4 часа при 75—190° и после перегонки получили IX, выход 42%, т. кип. 125—130°/15 *мм*. 0,51 моля K и 250 *мл* $C_6H_5NH_2$ кипятили в атмосфере N_2 до растворения K, прибавляли 0,17 моля IX и 20 *мл* $C_6H_5NH_2$, одновременно отгоняя продукты р-ции; дистиллат промывали HCl (к-той) и фракционировали. Получали II, выход 8%, т. кип. 126—127°, $n^{23,5}D$ 1,4912, d_4^{23} 0,9171; тетрабромид, т. пл. 103—103,5° (из сп.-эф. и гексана). Кроме II образуется 30% C_6H_6 и 24% C_2H_4. Дегидрогалоидирование IX с помощью *трет*-$C_5H_{11}OK$ не приводит к II. Приведены кривые ИК-спектров II, VII и X. В. Антонов

22920. 5-метил- и 5-фенилбензобицикло-(0,1,4)-гептен-3-оны-2. Жюлиа, Бонне (Méthyl-5 et phényl-5 benzobicyclo-(0,1,4)-heptène-3 ones-2. Julia Sylvestre, Bonnet Yannik), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 23, 2725—2726 (франц.)

Ацетофенон и бензофенон конденсацией Штоббе превращали в соответствующие замещ. полуэфиры бензилиденянтарных к-т, восстановлением которых (см. Schwenk E., и др., J. Organ. Chem., 1944, 9, 175) получали β-карбокси-γ-метил-γ-фенилмасляную к-ту (I) и β-карбокси-γ,γ-дифенилмасляную к-ту (II). Циклизацией ангидридов I и II по Фриделю — Крафтсу получали метилкарбокситетралон (III), т. пл. 148°, и фенилкарбокситетралон (IV), т. пл. 210°.

III R = COOH, R′ = CH_3, R″ = O; IV R = COOH, R′ = C_6H_5, R″ = O; V R = CH_2OH, R′ = CH_3, R″ = O; VI R = CH_2OH, R′ = C_6H_5, R″ = O;

VII R = CH_2OH, R′ = CH_3, R″ = $<^{H}_{OH}$; VIII R = CH_2OH, R′ = C_6H_5, R″ = $<^{H}_{OH}$

Этиловые эфиры III и IV действием $CH(OC_2H_5)_3$ превращали в соответствующие кетали, которые восстанавливали Li AlH_4 и омыляли. Получали соответствующие кетокарбинолы (V) семикарбазон (СК), т. пл. 176°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл 186°, и (VI), т. пл. 106°. Этиловые эфиры III и IV кроме того непосредственно восстанавливали $LiAlH_4$ в соответствующие диолы (VII), т. пл. 110°, и (VIII), т. пл. 131°. VIII при селективном окислении (MnO_2) превращается в VI. *н*-Толуолсульфонаты V (т. пл. 107°) и VI (т. пл. 158°) циклизовали водн. р-ром KOH соответственно в 5-метилбензбицикло-(0,1,4)-гептен-3-он-2 (IX), т. кип. 144°/12 *мм*, $n^{21}D$ 1,5713; СК, т. пл. 184°; ДНФГ, т. пл. 221°, и его 5-фениланалог (X), т. пл. 105°; ДНФГ 200°. Восстановлением IX и X получали 5-метил-(т. пл. 66°) и 5-фенил-(т. пл. 119°) бензбицикло-(0,1,4)-гептенолы. Установлено, что IX и X, в отличие от бензбицикло-(0,1,4)-гептенона (см. РЖХим, 1956, 61516), не перегруппировываются в бензциклогептадиеноны при действии *трет*-алкоголятов металлов и продолжительном нагревании. В. Антонов

22921. *Пери*-оксикарбонильные соединения. Часть I. Синтез *пери*-оксииндаанонов, -тетралонов и -бензоциклогептенонов. Хейс, Томсон (*peri*-Hydroxy-carbonyl compounds. Part I. The synthesis of *peri*-hydroxy-indanones, -tetralones and benzocycloheptenones. Hayes N. F., Thomson R. H.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1585—1589 (англ.)

Синтезирован ряд оксикетонов (ОК) типа I (где $n = 1,2,3$) с целью изучения влияния величины алициклич. кольца (а следовательно расстояния между OH- и CO-группами) на степень H-связи. Большинство ОК были приготовлены видоизмененной р-цией Фриделя—Крафтса — сплавлением соответствующих фенолов и непредельных карбоновых к-т в присутствии NaCl и $AlCl_3$ (РЖХим, 1954, 32351), а также перегруппировкой Фриса ариловых эфиров ненасыщ. к-т. 8-окситетралон-1 (II) с низким выходом был получен при восстановлении 1,8-диоксинафталина (III) сплавом Ренея и водн. р-ром NaOH (Papa, Schwenk, Breiger, J. Organ. Chem., 1949, 14, 366). Некоторые инданоны синтезированы р-цией фенолов с γ-бутиролактоном (IV) (РЖХим, 1954, 32351): при этом фенол (V) и *п*-крезол (VI) дали по два изомера с преобладанием 7-оксипроизводного, а *п*-хлорфенол (VII), вследствие ориентирующего влияние Cl-атома, дал лишь один продукт: 4-хлор-7-окси-3-метилинданон-1 (VIII). Аналогично, конденсация глутарового ангидрида (IX) с VII привела к *бис*-продукту — 1,3-ди-(2-окси-5-хлорбензоил)-пропану (X), тогда как конденсация IX с гидрохиноном (XI) дала 1′,4′-диоксибензциклогептен-1-он-3 (XII). *п*-Нитрофенол и *п*-оксибензойная к-та не реагировали с IV при сплавлении с NaCl и $AlCl_3$ при 180°. При конденсации хлористого акрилоила (XIII) с XI был получен, по-видимому, диакрилат XI (XIV), но попытки повторить опыт были безуспешны. Циклизация β-(2,5-диметоксифенил)-пропионовой к-ты (XV) с P_2O_5 и последующее деметилирование привели к 4,7-диоксииданону-1 (XVI), тогда как сплавление XV с NaCl и $AlCl_3$ дало 3,4-дигидро-6-оксикумарин (XVII). При продолжительном нагревании с NaCl и $AlCl_3$ XVII образовал XVI. К р-ру 15 *г* метилового эфира β-(2,5-метоксибензоил)-пропионовой к-ты в 90 *мл* эфира при 0° прибавляют Mg-органич. соединение (из 2,1 *г* Mg, 12 *г* CH_3J и 40 *мл* эф.), оставляют на 30 мин. при 0°, кипятят 3 часа и после обычной

обработки получают 4-(2,5-диметоксифенил)-пентеновую-3 к-ту (**XVIII**), выход 12 *г*, т. пл. 105° (из воды). Смесь 1,65 *г* **XI** и аллилуксусной к-ты (**XIX**) конденсируют, сплавляя с NaCl и $AlCl_3$ как обычно (РЖХим, 1954, 32351), экстрагируют $CHCl_3$ и получают 5,8-диокси-4-метилтетралон-1 (**XX**), выход 3,5%, т. пл. 186° (из лигр.); диацетат, т. пл. 150° (из лигр.). Смесь 4 *г* хлорангидрида **XIX** и 2 *г* **XI** кипятят 10 мин., продукт р-ции перегоняют (т. кип. 90—95°/20 *мм*), а затем сплавляют при 180° с 16 *г* $AlCl_3$ и 4 *г* NaCl, после чего получают **XX**, выход 20%. Гидрируют **XVIII** в смеси $CHCl_3$ и CH_3OH над Pt (из PtO_2), приготовленную: 4-(2,5-диметоксифенил)-пентановую к-ту (т. кип. ~100°/0,05 *мм*) сплавляют с NaCl и $AlCl_3$ и получают **XX**, выход 60%. При конденсации **VII** и **XIX** или при перегруппировке Фриса эфира **VII** и **XIX** получают 5-хлор-8-окси-4-метилтетралон-1 в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 256° (из CH_3COOH). Обоими методами получают также: из **VI** — 2,4-динитрофенилгидразон 8-окси-4,5-диметилтетралона-1, т. пл. 247° (из CH_3COOH), а из **V** — 2,4-динитрофенилгидразон 8-окси-4-метилтетралона-1, т. пл. 220° (из CH_3COOH). Смесь 4,5 *г* хлорангидрида гексеновой-5 к-ты (**XXI** — к-та) и 1,5 *г* **XI** кипятят 5—10 мин., продукт р-ции перегоняют, сплавляют с $AlCl_3$ и NaCl при 180° и получают 1′,4′-диокси-7-метилбензциклогептен-1-он-3 (**XXII**), выход 5%, т. пл. 186° (из лигр.). Аналогично конденсируют 2 *г* **XI** с 2 *г* **XXI** и получают **XXII**, выход 2%. Метиловый эфир γ-(2,5-диметоксибензоил)-масляной к-ты (**XXIII** — к-та) обрабатывают CH_3MgJ, как описано выше, приготовленную так непредельную к-ту гидрируют в CH_3OH над Pt (из PtO_2) и получают 5-(2,5-диметоксифенил)-гексановую к-ту, 3 *г* которой сплавляют при 180° с 20 *г* $AlCl_3$ и 5 *г* NaCl и получают **XXII**, выход 20%. Восстанавливают 12 *г* **XXIII** в течение 24 час. по методу Клемменсена — Мартина и получают δ-(2,5-диметоксифенил)-валериановую к-ту (**XXIV**), выход 45%, т. пл. 50° (из петр. эф.). Циклизация **XXIV** с $AlCl_3$ и NaCl дает **XII**, выход 30%, т. пл. 121° (из лигр.); диацетат, т. пл. 112° (из лигр.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 206° (из разб. CH_3COOH); диметиловый эфир, т. пл. 60° (из петр. эф.). К р-ру 1,4 *г* **III** в 100 *мл* 10%-ного водн. р-ра NaOH при 40—50° за 30 мин. прибавляют 5 *г* сплава Ренея, кипятят 1 час, подкисляют, экстрагируют и выделяют **II** в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 253° (из CH_3COOH). Смесь 0,5 *г* 5-хлор-7,8-диметокситетралона, 5 *мл* лед. CH_3COOH и 20 *мл* конц. HCl кипятят 2 часа, разбавляют 50 *мл* воды и получают 5-хлор-8-окси-7-метокситетралон-1, выход 60%, т. пл. 104° (из петр. эф.); ацетат, т. пл. 97° (из лигр.). Конденсируют **VI** с **IV**, сплавляя их с NaCl и $AlCl_3$, и получают смесь в-в, из которой выделяют 57% 3,4-диметилинданона-1, т. пл. 54° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 262° (из CH_3COOH), и 4% 3,7-диметилинданона-1, т. пл. 175° (из воды); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 300° (из нитробензола). Аналогично при р-ции **V** с **IV** получено 50% 7-окси-3-метилинданона-1, т. кип. 63°/0,05 *мм*; ацетат, т. пл. 120° (из разб. CH_3COOH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 256° (из CH_3COOH), и 8% 5-окси-3-метилинданона-1, т. пл. 148°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 270° (из нитробензола). Аналогичная конденсация **VII** с **IV** привели к **VIII**, выход 50%, т. пл. 54° (из водн. сп.); ацетат, т. пл. 118° (из разб. CH_3COOH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 248° (из разб. CH_3COOH). Смесь 1 *г* **VI**, 1 *г* **XIII** кипятят 5 мин., продукт р-ции перегоняют (т. кип. ~200°), смешивают с 20 *г* $AlCl_3$ и 5 *г* NaCl, нагревают 2 мин. при 180° и получают 7-окси-4-метилинданон-1, выход 26%, т. пл. 110° (из водн. сп.). Аналогично из **V** получают 7-оксиинданон-1 (т. пл. 111°), а из **VII** — 4-хлор-7-оксиинданон-1 (т. пл. 122°). Смесь 1,5 *г* **XIII** и 0,9 *г* **XI** кипятят 5 мин. и получают **XIV**, т. пл. 88° (из водн. сп.). Смесь 5,7 *г* **VII**, 5 *г* **IX**, NaCl и $AlCl_3$ сплавляют, как обычно, и получают **X**, выход 5,8 *г*, т. пл. 156° (из водн. сп.); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 258° (из *о*-дихлорбензола); диацетат, т. пл. 92° (из лигр.). К нагретой до 180° смеси 30 *г* $AlCl_3$ и 7,5 *г* NaCl осторожно при перемешивании прибавляют 2 *г* **XV** и получают **XVII**, выход 55%, т. пл. 163° (из воды); ацетат, т. пл. 86°. Р-р 0,2 *г* 4,7-диметоксиинданона-1 в 10 *мл* 48%-ной HBr кипятят 2 часа и получают **XVI**, т. пл. 198° (из этилацетата-петр. эф.). Сплавляют при 180° смесь 0,1 *г* **XVII**, 10 *г* $AlCl_3$ и 2,5 *г* NaCl, нагревают ее 45 мин. при 180—220° и получают **XVI**.

В. Андреев

22922. Синтез и свойства 4- и 5-алкоксиазуленов. **Стаффорд, Уорд, Рид** (The synthesis and properties of 4-and 5-alkoxyazulenes. Stafford W. H., Ward J. P., Reid D. H.), Chemistry and Industry, 1955, № 40, 1258—1259 (англ.)

Действие диазоуксусного эфира на 4-метоксииндан с последующей дегидрогенизацией привело к трем изомерным этиловым эфирам 4-метоксиазуленкарбоновой к-ты (I). Два из них легко выделялись в кристаллич. виде, третий, получившийся в малых кол-вах, был выделен только в виде комплекса с тринитробензолом. При омылении одного из изомерных I р-ром KOH в спирте одновременно произошла замена метокси- на этоксигруппу с образованием 4-этоксиазулена. Действием р-ра KOH в CH_3OH на тот же I привело, с одновременным декарбоксилированием, к 4-метоксиазулену (II). Оба основных изомерных I способны к этим р-циям замещения, образуя одно и то же соединение. При щел. гидролизе алкоксигруппа заменяется на гидроксил. При аналогичном способе синтеза 5-метоксиазулена из 5-метоксииндана получен лишь один изомер, в котором при гидролизе алкоксигруппы не замещались. По-видимому, положение 5 более устойчиво к действию нуклеофильных реагентов. Стабильность алкоксиазуленов к кислотному гидролизу и возможность выделения оксиазуленов показывает, что последние не склонны к таутомерному переходу в производные тропона. Сравнение спектров 4-алкоксиазуленов и азотсодержащих в-в, полученных действием амида Na на азулен, говорит, что при этой реакции замещение идет в положение 4, хотя положение 6 не исключено.

М. Розенгарт

22923. Синтез производных 2-аминоазулена из 2-галоидотропонов. **Нодзое, Мацумура, Мурасе, Сето** (Synthesis of 2-aminoazulene derivatives from 2-halogenotropones. Nazoe T., Matsumura S., Murase Y., Seto S.), Chemistry and Industry, 1955, № 40, 1257 (англ.)

При обработке (20°) 1 моля 2-хлор- или 2-бромтропона 2—3 молями $CH_2(CN)COOC_2H_5$ в присутствии 2 молей $NaOC_2H_5$ в спирте получают 2-амино-1,3-дикарбэтоксиазулен (I), т. пл. 93—94°; пикрат I, т. пл. 125—126°; стифнат I, т. пл. 147—150°. Омыление I с последующим декарбоксилированием (вакуум, 160—170°, или в пиридине при 125—135°) приводит к 2-аминоазулену (II), т. пл. 92—93°; пикрат II, т. пл. 145° (разл.); ацетат II (III), т. пл. 168—169°. Частичным омылением и декарбоксилированием I синтезируют 2-амино-1-карбэтоксиазулен; ацетат, т. пл. 140—141,5°. Дезаминированием I действием HNO_2 синтезируют 1,3-ди-

карбэтоксиазулен (**IV**), т. пл. 120—121°. Омылением и декарбоксилированием **IV** получают азулен (**V**), т. пл. 98—99°; тринитробензолат **V**, т. пл. 167—168°. **I** переведен также в 2-хлор-1,3-дикарбэтоксиазулен, т. пл. 76—77°. В синтезе **I** вместо 2-галоидтропонов может быть применен метиловый эфир трополона. Приведены данные об УФ-спектрах **I, II, III** и **V** и об ИК-спектре **I**. Г. Сегаль

22924. Исправления к статье: Хафнер, Вельдес «Введение заместителей в 7-членное кольцо азулена с помощью металлорганических соединений» (Berichtigung. Hafner K., Weldes H.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 13, 348 (нем.)

К РЖХим, 1955, 51860. В статье и реферате (9-я строка от начала) вместо «Металлалкил- или арилдигидроазуленов» должно быть «Алкил- или арилдигидроазуленов».

22925. К механизму реакции Гриньяра — Вюрца. I. Синтез некоторых жирноароматических углеводородов из хлористого бензила, α-бромэтилбензола и α-бром-α-метилэтилбензола. Малиновский М. С., Яворовский А. А., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 12, 2209—2213

Изучена р-ция $C_6H_5CH_2Cl$ (**I**) с *втор*-C_4H_9MgBr (**II**), *трет*-C_4H_9MgCl (**III**), *изо*-$C_5H_{11}MgBr$ (**IV**) и $(C_2H_5)_3CMgCl$ (**V**), р-ция $C_6H_5CHBrCH_3$ (**VI**) с **II, III, V**, C_2H_5MgBr (**VII**), *изо*-C_3H_7MgBr (**VIII**), *н*-C_4H_9MgBr (**IX**) и $C_6H_5CH_2MgCl$ (**X**), а также $C_6H_5CBr(CH_3)_2$ (**XI**) с **III, IV, VII, VIII, IX** и *изо*-C_4H_9MgBr (**XII**). **I** реагирует лишь при 90°. Выход углеводородов (УГ) нормальной конденсации (типа R-R′, где R — радикал в RMgX, R′ — радикал галоидпроизводного углеводорода) падает с 30 до 20% при переходе от первичных R к третичным. Одновременно образуются УГ типа R-R и R′-R′ (примерно по 20%), полимеры (до 10%), $C_6H_5CH_3$ (**XIII**) и высококипящие УГ. С **VI** выходы УГ типа R-R′-понижаются, даже при первичном R.RMgX с третичным R′ не реагирует с **VI** при 110°. **XI** вступает в нормальную конденсацию уже при низких т-рах, побочно образуются 2,3-дифенил-2,3-диметилбутан, метилстирол и кумол. Конденсация **I, VI** и **XI** с RMgX проводилась кипячением в эфире 1 час и нагреванием после отгонки эфира в ксилоле (указаны RMgX, условия р-ции, продукты р-ции, в скобках выход в %): а) р-ция с **I: IV**, 90°, 9 час., *изо*-$C_5H_{11}CH_2C_6H_5$ (33), 2,7-диметилоктан (21,7), дибензил (**XIV**) (20), **XIII** (5), по-видимому, $(C_6H_5CH_2)_2C_6H_4$ (7); **II**, 90°, 4 часа, $C_6H_5CH_2CH(CH_3)C_2H_5$ (30), 3,4-диметилгексан (10,7), **XIV** (20); **III**, 90°, 1 час, $C_6H_5CH_2C(CH_3)_3$ (24), **XIV** (28,7), **XIII** (26,5), $C_{18}H_{22}$ (8,8); **V**, 90°, 1 час, $C_6H_5CH_2C(C_2H_5)_3$ (**XV**) (19,6) 3-этилпентан + 3-этилпентен (22,9), **XIV** (20,3), **XIII** (2,9), $C_{21}H_{28}$ (**XVI**) (8,7); р-ция с **VI**: **VII**, 105—110°, в ксилоле, $C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5$ (8); **IX**, кипячение 1 час, *н*-$C_4H_9CH(CH_3)C_6H_5$ (25), *н*-C_8H_{18} (6); **II**, кипячение 1 час, $C_2H_5CH(CH_3)C_6H_5$ (**XVII**) (4), 3,4-диметилгексен (20); **III**, кипячение 1 час $((CH_3)_3C)_2$ (**XVIII**) (43); **X**, кипячение 1 час, $C_6H_5CH(CH_3)\ CH_2C_6H_5$ (20), **XIV** (44); во всех опытах с **VI** выделены 2,3-дифенилбутан, этилбензол и стирол. Р-ция с **XI**: **VII**, кипячение 2 часа, $C_6H_5C(CH_3)_2C_2H_5$ (**XIX**) (34); **VII**, —40°, **XIX** (63); **VIII**, кипячение, $C_6H_5C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$ (**XX**) (25,5); **XII**, кипячение, *изо*-$C_4H_9C(CH_3)_2C_6H_5$ (18,3); **IX**, кипячение, *н*-$C_4H_9C(CH_3)_2C_6H_5$ (27); **III**, кипячение, **XVIII** (45); **IV**, кипячение, *изо*-$C_5H_{11}C(CH_3)_2C_6H_5$ (9,2), 2,7-диметилоктан (16,6). Приведены т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: **XV**, 112—115/15, 1,4995, 0,867; **XVI**, 203—206/0,5, 1,587, 1,040; **XVII**, 110—112/10, 1,4890, 0,862; **XX**, 197—200, 746, 1,4945, 0,878. Л. Бергельсон

22926. К механизму реакции Гриньяра — Вюрца. II. Синтез и свойства 2,3-дифенил-2,3-диметилбутана. Яворовский А. А., Малиновский М. С., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 11, 2062—2064

2,3-Дифенил-2,3-диметилбутан (**I**), т. пл. 119—120° (из сп.), получен по Лапкину и Любимовой взаимодействием α-бром-α-метилэтилбензола с Mg (Ж. общ. химии, 1948, **18**, 701). В качестве побочного продукта выделен жидкий углеводород состава $C_{18}H_{22}$, по-видимому, метилстирол (**II**), получающийся при изомеризации **I**. **II** получают с большим выходом при проведении этой р-ции по Вюрцу. При нагревании **I** с йодом 8 час. при 235—240° получено 73,5% **II** (т. кип. 150—151°/745 *мм*, 36—36,5°/8 *мм*) и немного в-ва того же состава с т. пл. 206—206,5° (**III**), отличающегося от **I** параметрами кристаллич. решетки. При синтезе углеводорода $C_{18}H_{22}$ по Валлаху (Wallach O., Chem. Zbl., 1899, **II**, 1047) получено немного в-ва с т. пл. 52—53°. **I, II** и **III** при окислении дают ацетофенон. Н. Беликова

22927. Фотохлорирование толуола в газовой фазе. VI. Судзуки, Миядзаки (トルオールガスの光鹽素化反應に關する研究 . 第 6 報 . 鈴木桃太郎 , 宮崎正藏), 日本化學雜誌 , Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., 1954, **75**, № 9, 882—884 (япон.)

Обсуждается влияние стенок реакционного сосуда на образование $C_6H_5CH_2Cl$ при фотохлорировании толуола. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 28885.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 6733. T. Katsurai

22928. Некоторые вопросы синтеза фенола. Торими (フエノール合成における諸問題.鳥海武雄), 化學工業 Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo) 1955, **6**, № 6, 536—539 (япон.)

Приведен ряд экономич. данных по выработке фенола в Японии и США и его расходовании, а также некоторые данные по выработке ацетона и продуктов его переработки. Л. Яновская

22929. Каталитическое действие активированной японской кислой глины. V. Синтез алкилфенолов конденсацией фенола со спиртами. Кувата, Куманотани, Такэи (活性白土の觸媒作用 . 第5報 . フエノールとアルコールの縮合によるアルキルフエノールの生成 ◦ 桑田勉 , 熊野谿從 , 竹井宏吉), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 8, 543—546 (япон.)

При нагревании (90—200°, 4—6 час.) в автоклаве смеси фенолов (фенол (**I**), крезол (**II**), β-нафтол (**III**), пирокатехин (**IV**) или гваякол (**V**)) со спиртами пропанол-2 (**VI**), пропанол-1 (**VII**), бутанол-1 (**VIII**), *изо*-C_4H_9OH (**IX**), октанол-1 (**X**) или циклогексанол (**XI**)) в молярном отношении 1,5 : 1 в присутствии 10% по весу активированной кислой японской глины (АГ) (см. Юки госэй кагаку, 1951, **9**, 11) образуются алкилфенолы. Указаны фенол, кол-во в *г*, спирт, конечные продукты, общий выход в *г*: **I**, 106, **VII**, *п*-изопропилфенол (**XII**), т. кип. 112—113°/15 *мм*, и *о*-изопропилфенол (**XIII**), т. кип. 112—113°/28 *мм*, $n^{25}D$ 1,5248, d_4^{25} 0,9921, 38; **I**, 106, **VI**, смесь **XII** и **XIII**, 77; **I**, 106, **VIII**, *п-втор*-бутилфенол (**XIV**), т. кип. 147—149°/27 *мм*, с примесью орто-изомера, 36; **I**, 88, **IX**; *п-трет*-бутилфенол (**XV**), т. пл. 98—98,5°, 61%; **I**, 106, бутанол-2; смесь **XIV** и *о-втор*-бутилфенола, 83; **I**, 106, *трет*-C_4H_9OH (**XVI**), **XV**, 88%; **I**, 71, **X**, смесь *о*- и *п*-октилфенола, 37%; **I**, 85, **XI**, смесь *о*- и *п*-циклогексилфенола, 81; **I**, аллиловый спирт, смола; *о*-**II**, 100, **XVI**, *трет*-бутил-*о*-крезол, т. кип. 110—143°/28 *мм*, 85; *о*-**II**, 100, **VI**, изопропил-*о*-крезол, т. кип. 100—143°/28*мм*, 58; *п*-**II**, 130, **XVI**, *трет*-бутил-*п*-крезол, 64; *п*-**II**, 60, **VI**, изопропил-*п*-крезол, т. кип. 100—143°/30 *мм*, 33; **III**, 110, **XVI**; *трет*-бутил-β-нафтол, т. пл. 113,5—114°, 77%; **IV**, 80, **XVI**, *трет*-бутилпирокатехин (смесь 1,2-диокси-3-*трет*-бутил- и 1,2-диокси-4-*трет*-бутилбензола), т. пл. 35,5—36°, 57%; **V**, 100,

XVI, *трет*-бутилгваякол, 57%. Колич. состав смесей определялся по ИК-спектрам. При нагревании (190—230°, 6 час.) анизола с 10—50% по весу АГ не наблюдается перехода CH_3-группы в ядро; фенетол в этих условиях превращается в смесь *о*-, *м*- и *п*-этилфенолов с выходом 67%. Л. Яновская

22930. Действие хлора на триметиловый эфир оксигидрохинона. Сообщение III. Кастельфранки, Оливерио, Скрокко (Azione del cloro sull'ossiidrochinone trimetiletere. Nota III. Castelfranchii Giorgio, Oliverio Aleardo, Sorocco Marisa), Gazz. chim. ital, 1956, **86**, № 5-7, 371—385 (итал.)

Изучалось строение в-ва $C_6H_2O(OCH_3)_2Cl_4$ (**I**), полученного ранее (сообщения I и II, Gazz. chim. ital, 1952, **82**, 109 и 115) при хлорировании триметилового эфира оксигидрохинона в $CHCl_3$. При кипячении **I** с *п*-$O_2NC_6H_5COCl$ и пиридином в C_6H_6 образуется *п*-нитробензоильное производное 3,5,6-трихлор-2-окси-1,4-диметоксибензола, т. пл. 192—193° (из бзл.); это же производное образуется из 3,5,6-трихлор-2-окси-1,4-диметоксибензола, полученного ранее при нагревании I до 160—165° (см. ссылку выше). Каталитич. гидрированием 2 *г* **I** над 0,5 *г* PtO_2 в 150 *мл* CH_3OH (20°, 3,5—4 *ат*) получено 1,2 *г* 2,5-диметокси-4-хлорфенола (**II**), т. пл. 96—97° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 81° (из петр. эф.); *п*-нитробензоильное производное, т. пл. 154—155° (из CH_3COOH). Строение **II** подтверждено окислением 1 *г* **II** в 10 *мл* CH_3COOH водн. р-ром $Na_2Cr_2O_7$ при 20—25° с образованием 0,5 *г* 2,5-диметоксибензохинона-1,4 (**III**); восстановление **III** $Na_2S_2O_4$ дало 1,4-диокси-2,5-диметоксибензол. Ранее полученное кристаллич. в-во, образующееся при кипячении **I** с K_2CO_3 в CH_3OH или с CH_3ONa, а в CH_3OH, оказалось 1',1-диметокси-2,3-хлор-4-оксо-6-оксициклогексадиеном-2,5 (**IV**), что доказано а) образованием 5,6-дихлороксигидрохинона (**V**), т. пл. 160° (из бзл., после возгонки в вакууме) при кипячении 1 *г* **IV** в токе SO_2 с 300 *мл* 1%-ной H_2SO_4, с последующим метилированием **V** $(CH_3)_2SO_4$ до триметилового эфира **V**; б) гидрированием **IV** в CH_3OH над PtO_2 при 20° и 3,5 *ат* с образованием 5,6-дихлор-2,4-диокси-1-метоксибензола (**VI**), т. пл. 101—102° (после возгонки в вакууме); *п*-нитробензоильное производное, т. пл. 246° (из бзл.), строение **VI** подтверждено этерификацией (CH_2N_2, эф.) до триметилового эфира **V**. При метилировании **IV** $(CH_3)_2SO_4$ или CH_2N_2 образуется 1,1,2-триметокси-5,6-дихлоргексадиен-2,5 (**VII**), т. пл. 110—112° (из разб. сп.). Строение **VII** подтверждено образованием 0,7 *г* 5,6-дихлор-1,4-диокси-2-метоксибензола (**VIII**) при кипячении 1 *г* **VI** с 1%-ной H_2SO_4 в токе SO_2 и образованием 1,2-диметокси-4-окси-5,6-дихлорбензола (**IX**), т. пл. 90—91° (из сп.), при гидрировании **VII** в условиях, описанных выше. Строение **IX** подтверждено получением триметилового эфира **V** при действии эфир. CH_2N_2. **VIII** образуется также при перегонке смеси **VII**, изопропилата Al и изопропанола. При кипячении **VII** с 1%-ной H_2SO_4 в присутствии воздуха получен 2-метокси-5,6-дихлорбензохинон, т. пл. 160° (разл., из сп.), он же образуется при окислении **VIII** $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH. На основании полученных результатов и изучения ИК-спектров I приписана структура 1,4,5,6-тетрахлор-1,4-диметоксициклогексен-5-она-2. Приведены УФ-спектры **I**, **IV**, **VI** и триметилового эфира 3,5,6-трихлороксигидрохинона. Л. Яновская

22931. Гидроперекись *п*-метилбензила. Лоранд, Эдуардс (*p*-Methylbenzyl Hydroperoxide. Lorand E. J., Edwards E. I.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4035—4037 (англ.)

При окислении *п*-ксилола (**I**) молекулярным кислородом в присутствии $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$ (**II**) получается *п*-$CH_3C_6H_4CH_2OOH$ (**III**). Р-ция, по-видимому, идет через стадию образования свободных радикалов по схеме: $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \rightarrow 2(CH_3)_3CO^{\cdot} \rightarrow CH_3COCH_3 + CH_3$, *п*-$CH_3C_6H_4CH_3 + (CH_3)_3CO^{\cdot} \rightarrow$ (или CH_3) $\rightarrow (CH_3)_3COH$ (или CH_4) $+ CH_3C_6H_4CH_2^{\cdot}$ $CH_3C_6H_4CH_2 \rightarrow CH_3C_6H_4CH_2OO^{\cdot} + CH_3C_6H_4CH_3 \rightarrow CH_3C_6H_4CH_2OOH + CH_3C_6H_4CH_2^{\cdot}$ $CH_3C_6H_4CH_2^{\cdot} + CH_2C_6H_4CH_3 \rightarrow CH_3C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4CH_3$. Окисление протекает не по цепному механизму вследствие параллельно идущей р-ции образования 4,4-диметилбензила (**IV**) путем соединения свободных радикалов метилбензила. **III** выделяют разб. р-ром NaOH. Побочными продуктами являются *п*-толуиловый альдегид (**V**), образующийся в результате действия NaOH на **III**, *п*-толуиловая к-та (**VI**), *п*-метилбензиловый спирт (**VII**), а также **IV** и его полимергомологи. Кроме того, реакционная смесь содержит продукты разложения **II** — ацетон (**VIII**) и *трет*-бутиловый спирт (**IX**). В щел. среде **III** устойчива только около или ниже 0°, в нейтр. до 130°, в кислой при нагревании разлагается на **V** и *п*-крезол (**X**). Если **III** хранят в течение нескольких недель при 0°, то из нее выделяется высокоплавкая перекись (**XI**), состав которой отвечает смеси в-в $CH_3C_6H_4CH(OOH)CH_2C_6H_4CH_2OOH$ и $CH_3C_6H_4CH(OOH)$-$CH(OOH)C_6H_4CH_2OOH$ (в отношении 1 : 2). 1 *кг* **I** и 100 *г* **II** кипятят 2,25 часа, прибавляя через каждый час по 50 *г* **II**. Смесь быстро охлаждают, промывают 5%-ным р-ром соды для удаления **VI** и затем обрабатывают 2%-ным р-ром NaOH при т-ре от 0 до —3° в присутствии небольшого кол-ва гексана (**XII**). Щел. экстракт промывают **XII**, нейтрализуют CO_2 и извлекают **III** смесью **XII**-C_6H_6. Выход продукта, содержащего 84% **III**, составляет 41,3 *г*. После обработки щелочью от реакционной массы отгоняют **I**, **V**, **VII**, **VIII** и **IX**. Из остатка хроматографированием на Al_2O_3 получают **IV**, т. пл. 78,5—80° (из CH_3OH). При окислении 404,5 *г* **I** в присутствии 0,455 моля **II** выделено в молях: **VIII**—0,045, **IX**—0,555, **III**—0,158, **VI**—0,082, **V**—0,093, **VII**—0,09, **IV**—0,240. При хранении **II** $\sim$0° в течение нескольких недель выделяется **XI**, выход 3,5—7,5%, т. пл. 132—137° (из **XII**-метилэтилкетона). 4,13 *г* **III** постепенно прибавляют к 0,0416 *г* H_2SO_4 в 4 *мл* CH_3OH; смесь кипятят 90 мин., прибавляют еще 0,0505 *г* H_2SO_4 в 2 *мл* CH_3OH и кипятят 75 мин. 7,7 *г* полученной смеси нейтрализуют 50%-ным NaOH и затем отгоняют CH_3OH и метилаль. Остаток (3,11 *г*) растворяют в **XII**-C_6H_6, промывают р-ром соды, обрабатывают 6 *мл* 4%-ного р-ра NaOH и после отгонки р-рителя выделяют **V**, выход 25%. Щел. р-р нейтрализуют и извлекают **X** этилацетатом, выход 55%. Г. Тер-Саркисян

22932. Изучение перегруппировки Фриса. Часть XVI. Тевари, Трипатхи (Studies on the Fries rearrangement. Part XVI. Tewari S. S., Tripathi Brajendra Nath), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 8, 613—614 (англ.)

В развитие предыдущих работ по изучению перегруппировки Фриса (ПФ) исследовалось действие на ацетаты фенолов (**I**) безводн. $AlCl_3$ как катализатора, в кол-вах, меньших 1 моля на 1 моль **I**. При 0,25 моля $AlCl_3$ общий выход оксикетонов (**II**) достигает 72—80; выход *п*-**II** увеличивается с увеличением конц-ии катализатора; это противоречит ранее сделанным наблюдениям (ср. Ralston, J. Organ. Chem., 1940, **5**, 645). Разработан хроматографич. метод разделения *о*- и *п*-**II** в $CHCl_3$ на Al_2O_3, дающий хорошо сходящиеся результаты с методом, основанным на перегонке с паром. На 1 моль **I** действуют соответствующим кол-вом $AlCl_3$ при 130° 2 часа по методу (РЖХим, 1955, 37229). Перечисляются: кол-во $AlCl_3$, в молях, кол-ва полученных *о*- и *п*-**II** из $C_6H_5OCOCH_3$, 3-$CH_3C_6H_4OCOCH_3$, 3-$C_2H_5C_6H_4OCOCH_3$ и 2-Cl-4-*трет*-

$C_4H_9C_6H_4OCOCH_3$ в %: 0,25, 80, следы, 72, 6, 74, следы, 72, —; 0,5, 82, следы, 72, 8, 78, следы, 74, —; 0,75, 80, 4, 70, 10, 78, следы, 74, —; 1, 74, 10, 72, 12, 80, 2, 80, —; 1,25, 70, 18, 70, 16, 80, 4, 82, —. Часть XIV см. РЖХим, 1956, 9743. В. Скородумов

22933. **Исследование перегруппировки Фриса. Часть XIV. Изомеризация Фриса ацетатов *o*- и *n*-оксиацетофенонов и *n*-оксибензофенона.** Бхатт, Шах (Studies in Fries migration. Part XIV. The Fries isomerisation of acyl esters of *o*-and *p*-hydroxyacetophenones and *p*-hydroxybenzophenone. Bhatt M. R., Shah N. M.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 5, 318—320 (англ.)

Обработкой $AlCl_3$ *o*-ацетоксиацетофенона (I) ($C_6H_5NO_2$ (II), <20°) или *n*-ацетоксиацетофенона (III) (140—150°) получен 1,5-$(CH_3CO)_2C_6H_3OH$-2 (IV). Строение IV доказано превращением в 1-метоксиизофталевую к-ту при окислении $KMnO_4$ в щел. среде предварительно метилированного IV. При 20° III в II дает только деацетилированный продукт. Перегруппировкой *n*-ацетоксибензофенона (1 час, 150—160°) и *n*-бензоилэксибензофенона (1 час, 160—165°) получены соответственно 3-ацетил-4-оксибензофенон (V) и 3-бензоил-4-оксибензофенон (VI); V, т. пл. 102—103° (из разб. CH_3COOH); семикарбазон, т. пл. 249—250° (разл.; из разб. сп.); метиловый эфир, т. пл. 108—109° (из сп.); VI, т. пл. 105—106° (из разб. сп.); бензоат, т. пл. 144—145° (из бзл.); оксим, т. пл. 214° (разл.; из сп.). К 7,5 *г* моля $AlCl_3$ в 30 *мл* II постепенно при охлаждении добавляют 3 *г* I; через ~12 час. (20°) обрабатывают 3 *мл* конц. HCl + лед и отгоняют с паром; горячий остаток фильтруют для отделения смолистых продуктов, охлаждением выделяют IV, выход 1,3 *г*, т. пл. 92—93° (из разб. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 189—190° (из разб. сп.); метиловый эфир, т. пл. 86° (из разб. сп.). 3 *г* III и 7,5 *г* $AlCl_3$ нагревают 1 час при 140—150° и осадок перекристаллизовывают из разб. CH_3COOH, выход IV 1,2 *г*. Часть XIII см. РЖХим, 1957, 7998. Г. Крюкова

22934. **Реакция α-феноксиацетофенона с Na. Оранжевое соединение Костанецкого.** Йейтс, Фарнум, Стаут (The reaction of α-phenoxyacetophenone with sodium: Kostanecki's orange compound. Yates Peter, Farnum Donald G., Stout George H.), Chemistry and Industry, 1956, № 31, 821—822 (англ.)

«Соединение Костанецкого» (I), полученное с 10%-ным выходом действием Na на α-феноксиацетофенон (II) в ксилоле (см. Kostanecki, Tambor, Chem. Ber., 1902, 35, 1679), синтезировано с 48%ным выходом взаимодействием II с $NaNH_2$ в атмосфере N_2 в эфир. р-ре, содержащем каталитич. кол-во CH_3OH. I, т. пл. 122—123°, окисляется $KMnO_4$ в 50%-ном водн. ацетоне в C_6H_5COOH, а при нагревании в атмосфере N_2 с 20%-ным р-ром KOH превращается в C_6H_5COOH и ацетофенон. При восстановлении I Zn и CH_3COOH получены с незначительными выходами 1,2,3-трибензоилпропан (III), т. пл. 124,5—125°, и 2,5-дифенил-3-фенацилфуран, т. пл. 115,5—116°, образующийся также при р-ции III с HCl-CH_3COOH. Выход III достигает 85% при восстановлении I спирт. р-ром $Na_2S_2O_3$. I реагирует с избытком N_2H_4 в C_2H_5OH-CH_3COOH, образуя в-во, т. пл. 155—156,5°, которому на основании спектральных данных приписано строение гидразона (IV) 3,6-дифенил-4-фенацилпиридазина (V), и изомер IV, т. пл. 143,5—144°, оба гидролизуемые 50%-ной HCl в V, т. пл. 155—155,5°; взаимодействием V с N_2H_4 регенерирован IV; окислением IV $KMnO_4$ в 50%-ном ацетоне получено в-во, т. пл. 179,5—180,5°, вероятно являющееся продуктом циклизации IV. Предполагается, что I является 1,2,3-трибензоилпропеном или его циклич. таутомером. Строение всех полученных в-в подтверждено данными ИК- и УФ-спектров. Д. Витковский

22935. **Диенолбензольная перегруппировка.** Плиннингер, Кейлих (Die Dieno-Benzol-Umlagerung. Plieninger H., Keilich Gunda), Angew. Chem., 1956, **68**, № 19, 618 (нем.)

Из известного факта перехода префеновой к-ты (1-карбоксициклогексадиен-2,5-ол-4-пировиноградная к-та) в $C_6H_5CH_2COCOOH$ и из полученных данных, авторы сделали заключение, что превращение системы диенола в систему бензола является общим явлением. Восстановлением 4-метил-4-трихлорметилциклогексадиен-2,5-она-1 по Меервейну-Пондорфу получен 4-метил-4-трихлорметилциклогексадиен-2,5-ол-1 (I), выход 60%, т. пл. 142°. Под действием минер. к-т I превращается в 2-$CCl_3C_6H_4CH_3$, который в конц. H_2SO_4 образует 2-$CH_3C_6H_4COOH$. Аналогично происходят восстановление 4-метил-4-дихлорметилциклогексадиенона и превращение продукта р-ции в 2-$Cl_2CHC_6H_4CH_3$. Для подобных превращений предлагается название «диенолбензольная перегруппировка». В. Скородумов

22936. **Изучение соединений, родственных сафролу. I. О реакции Вильгеродта с соединениями, родственными изосафролу и пиперонилметилкетону. II. Действие N-бромсукцинимида на диоксиметиленовую группу. III. Реакция N-бромсукцинимида с пиперопалем и 6-бромпипероналем.** Ямагути (サフロール關連體に關する硏究○第 1 報○イソサフロール關連化合物およびピペロニル・ メチルケトンに對するウイルゲロット反應について○第 2 報○N-ブロムコハク酸イミドによるメチレンジオキシ環の開裂につい て○第報 3○ピペロナールおよび 6-ブロムコハク酸イミドの反應について○山口眞守)›日本化學雜誌› Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 2, 398—400; № 3, 513—517 (япон.)

I. Проведена р-ция Вильгеродта с изосафролом (I), 1-(3,4-диметоксифенил)-пропеном-1 (II), 1-(3-окси-4-метоксифенил)-пропеном-1 (III), изоэвгенолом (IV) и пиперонилметилкетоном (V). В случае I и II образовались соответственно пиперонилтиоацетморфолид (VI) и 3,4-диметоксибензилтиоморфолид (VII), щел. гидролиз которых привел соответственно к пиперонилуксусной к-те (VIII) и β-(3,4-диметоксифенил)-пропионовой к-те (IX). В случае III и IV промежуточные тиоморфолиды выделить не удалось; при непосредственном щел. гидролизе реакционной смеси получены β-(4-метокси-3-оксифенил)-пропионовая к-та (X) и β-(3-метокси-4-оксифенил)-пропионовая к-та (XI). V образует по р-ции Вильгеродта VI, идентичный с полученным из I. 4,05 *г* I, 4,35 *г* морфолина (XII) и 2 *г* серы нагревают 12 час. при 160—170°, растворяют в $CHCl_3$, остаток после удаления $CHCl_3$ оставляют в холодильнике, выпавшие кристаллы растворяют в C_6H_6 и хроматографируют на кислом Al_2O_3, выделяют VI, выход 44%, т. пл. 79—80° (из метанола). Аналогично из II получают VII, выход 61%, т. пл. 99,5—100,5° (из CH_3OH). 0,4 *г* VI кипятят 15 час. с 4 *мл* 10%-ного KOH извлекают эфиром, получают VIII, выход 97%, т. пл. 84—85% (из CH_3OH); аналогично получен IX, выход 93%, т. пл. 98—99° (из бзл.). 3,3 *г* III, 3,4 *г* XII и 2 *г* серы нагревают 7 час., аналогично вышеописанному для VI выделяют 4 *г* аморфного продукта, при кипячении которого (12 час.) с 10%-ным KOH получена X, выход 56%, т. пл. 145—146° (из воды). Аналогично из 3 *г* IV получено 1,2 *г* XI, т. пл. 118—120° (из CH_3OH). Из V аналогично как из I получена VI с выходом 2,5%.

II. Изучено действие N-бромсукцинимида (XIII) на пиперонал (XIV). При нагревании XIV с 1,3 моля XIII (110°, 30 мин.) в отсутствие р-рителей проходит бромирование в ядро с образованием 6-бромпиперонала (XV), выход 54%, и одновременно частичное окисление CHO-группы с образованием 6-бромпиперонило-

вой к-ты (**XVI**), выход 27%. При ведении р-ции между **XIII** и **XIV** в $CHCl_3$ (кипячение 11 час.) в присутствии $(C_6H_5CO_2)_2$ (**XVII**) образуется **XV**, выход 19%, пиперониловая к-та (**XVIII**) (за счет окисления **XIV**), выход 37%, и 4% протокатехового альдегида (**XIX**), по-видимому, за счет гидролиза при обработке первоначально образующегося бромметиленового производного. С целью подтверждения происхождения **XIX** изучено действие 2 молей **XIII** на диацетат **XV** (кипячение в $CHCl_3$ в присутствии **XVII** 14 час.), в результате получен с выходом 10% 6 бромпротокатеховый альдегид.

III. Бромирование **XIV** посредством **XIII** (мол. отношение 1 : 1, кипячение в $CHCl_3$, 14 час.) приводит к **XVIII**, выход 38%, **XV**, выход 8%, и небольшому кол-ву **XIX**, таким образом, окисление **XIV** проходит не за счет **XVII**, а за счет O_2 воздуха. При кипячении эквимолярных кол-в **XIII** и **XV** в $CHCl_3$ 15 час. также в отсутствие **XVII** получена **XVI**, выход 51%.

Л. Яновская

22937. Влияние различных алкоксильных групп на аномальную реакционную способность *о*-алкоксифенилмагнийбромидов. Хольмберг (The effect of different alkoxy groups on the anomalous reactivity of *o*-alkoxyphenylmagnesium bromides. Holmberg Gust.-Ad.), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 4, 594—598 (англ.)

Изучалась р-ция 2-алкокси-5-метилфенилмагнийбромидов с CO_2. В качестве промежуточных продуктов синтезированы 4-RO-3-$BrC_6H_3CH_3$ (перечислены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): C_2H_5, 87,8 117—118, 5/11; C_3H_7, 82,4, 121,5—122/11; C_4H_9, 63,7, 139—140/12; *изо*-C_3H_7, 62,8, 108—109/8; *изо*-C_4H_9, 48,9, 124,5—125,5/8. Кол-ва образующихся при р-ции карбоновых к-т и диарилкетонов изменяются в зависимости от природы алкоксильных групп. Степень аномальной реакционной способности (АРС) выражена отношением числа молей образовавшегося кетона к сумме молей кетона и к-ты. Исходя из 0,02 моля магнийорганич. соединения, получены следующие результаты (перечислены алкил, кол-во к-ты в *г*, т. пл. в °C, т. пл. *п*-нитробензилового эфира в °C, кол-во кетона в *г*, т. пл. в °C, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °C, АРС): C_2H_5, 1,01, 44—45, 104—105, 1,51, 78—79, 165—166, 0,47; C_3H_7, 1,26, 21—22, 63—64, 1,68, 46—47, 131—132 (затвердевает и снова плавится при 151—152°), 0,44; C_4H_9, 1,35, 54—55, 59—60, 1,63, 71,5—72,5, 124,5—125,5, 0,41; *изо*-C_3H_7, 2,48, —, 52—53, 0,31, 62—63, 175—176, 0,07; *изо*-C_4H_9, 1,81, —, 46—47, 1,31, 59—60, 121—122, 0,32.

А. Берлин

22938. Конденсация альдегидов с уксусным ангидридом в присутствии ацетата бора. Кусков В. К., Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 2, 223—225

Для разъяснения роли $(CH_3CO)_2O$ (**I**) и соли CH_3COOH в классич. варианте р-ции Перкина осуществлен синтез коричной к-ты (**II**) конденсацией C_6H_5CHO (**III**) с **I** в присутствии $(CH_3COO)_2BOB(OCOCH_3)_2$ (**IV**), полученного взаимодействием H_3BO_3 с **I** по ранее описанному методу (Coon H. D. и др., J. Chem. Soc., 1950, 3125). Поскольку р-ции между **III** и **IV** не происходит, а **I** расходуется в кол-ве 2 моля на 1 моль **III**, **IV** является катализатором, а **I** — реагентом. Предложен механизм каталитич. действия **IV**. Нагревают 3 часа 0,1 моля **III**, 0,2 моля **I** и 1 *г* **IV** (или 0,45 *г* B_2O_3 4—5 час.) при т-ре отгона 120—122° до т-ры в колбе 180°, из остатка кипящим 50%ным CH_3OH извлекают **II**, выход 72%, т. пл. 132°, или после отгонки CH_3COOH остаток перегоняют при 170—200°/25 *мм*, выход **II** 75%. Или после отгонки CH_3COOH остаток нагревают, прибавляя по каплям 25 *мл* C_4H_9OH 12—13 час. (т-ра в колбе 180—200°), с отбором 1 *мл* воды; остаток разбавляют C_6H_6, промывают 3%-ным Na_2CO_3, разбавляют водой, получают бутиловый эфир **II**, выход 54%, т. кип. 145—150°/7 *мм*. Аналогично получен изоамиловый эфир **II**. 0,05 моля *м*-NO_2-**III** нагревают 13 час. до 180°, охладив до 80° выливают в 50 *мл* воды, переводят в NH_4-соль, выделяют *м*-NO_2-**II**, выход 77%, т. пл. 193—194°. 0,05 моля гиппуровой к-ты, 0,015 моля **I**, 0,05 моля **III** и 1,9 *г* **IV** нагревают при 100° 2 часа, получают 2-фенил-4-бензальоксазолон, выход 62%, т. пл. 165—166° (из бзл.).

В. Скородумов

22939. О гидрировании оксибензойных кислот. Лукеш, Троянек, Блага (O hydrogenaci hydroxybenzoových kyselin. Lukeš Rudolf, Troјánek Jan, Bláha Kare), Chem. listy, 1955, **49**, № 5, 717—722 (чеш.)

Для изучения биосинтеза алкалоидов иохимбинового типа количественно исследовано гидрирование орто-, мета-, пара-оксибензойных (**I**, **II**, **III**) и 2,3-диоксибензойной (**IV**) к-т в мягких условиях. Продуктом р-ции была циклогексанкарбоновая к-та (**V**), наряду с соответствующими циклогексаноксикарбоновыми к-тами (**VI**). Из **I**, **II** и **III** получено соответственно 20, 60 и 80% **V**. Из **I** и **IV** образуется также CO_2 (32 и 22,8%). Продукты р-ции идентифицированы сравнением их R_f с R_f заведомых образцов *цис*- и *транс*-**VI** при распределительной хроматографии на бумаге (вымывание изобутанолом, насыщ. 1,5 н NH_4OH). Суспензию 2 ммолей к-ты в 30 *мл* воды гидрировали над 100 *мг* PtO_2 при обыкновенных давлении и т-ре. Продукт р-ции отгоняли с паром, дистиллат и остаток, отфильтрованный от катализатора, титровали 0,05 н. $Ba(OH)_2$. Сгущенные р-ры бариевых солей хроматографировали. Приведены последовательно исходное в-во, т. пл., его R_f, полученные продукты, их R_f и т. пл. *п*-бромфенациловых эфиров: **I**, 159° (из воды), 0,45, **V**. 0,49, —, 88— 89° (из сп.), *цис*-циклогексанолкарбоновая-2 к-та (**VII**), 0,35, 76—77° (из эф. + петр. эф.), 134—134,5° (из водн. сп.), *транс*-циклогексанолкарбоновая-2 к-та (**VIII**), 0,26, 109,5—111° (из эф. + петр. эф.), 138,5—139° (из водн. сп.). **II**, 200° (из воды), 0,18, **V**, *цис*-циклогексанолкарбоновая-3 к-та (**IX**), 0,15, 131,5—132,5° (из этилацетата), 136 —136,5°, *транс*-циклогексанолкарбоновая-3 к-та (**X**), 0,16, 118—119° (из этилацетата), 120—121°; **III**, 210—212° (из воды), 0,08, **V**, *цис*-циклогексанолкарбоновая-4 к-та (**XI**), 0,12, 150—151,5° (из этилацетата), 120—121°, *транс*-циклогексанолкарбоновая-4 к-та (**XII**), 0,10, 147—147,5° (из этилацетата), 138,5—139°. Получение и разделение **VII** и **VIII** см. (Pascual J., Sistaré J., Regás A., J. Chem. Soc., 1949, 1943). Смесь **IX** и **X** получена восстановлением **II** Na в спирте, **IX** выделена через лактон, **X** через ацетат, т. кип. 183—186°/11 *мм* (см. Perkin W. H., jun., Tattersall G., J. Chem. Soc., 1907, **91**, 482), **XI** получена гидрированием циклогексанонкарбоновой-4 к-ты (**XIII**) на скелетном Ni-катализаторе в 1 н. NaOH; **XII**—восстановлением **XIII** 5%-ной амальгамой Na.

Jan Kovář

22940. Получение полуэфиров фталевой и 3-нитрофталевой кислот. Харгривс (The preparation of the half esters of phthalic acid and of 3-nitrophthalic acid. Hargreaves M. K.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3679—2680 (англ.)

При получении некоторых полуэфиров общей ф-лы 1-HOOC-2-ROOC-3-$R'C_6H_3$ (**I**), где R = алкил, R' = H или NO_2 из соответствующих ангидридов и спиртов, установлено, что диоксан (**II**) более способствует образованию **I**, R = $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2$, R' = NO_2 (**Ia**), чем пиридин **I**. R = C_5H_{11}, R' = H (**Iб**) по сравнению с **Ia** образуется менее легко, а **I**, R = *втор*-C_4H_9, R' = = H (**Iв**), еще более трудно. 1 моль (±)-$C_5H_{11}OH$ (**III**), 1 моль 3-$O_2NC_6H_3(CO)_2O$ и 3 моля **II** после растворения нагревают 2 часа при ~ 100°, оставляют при ~20° на 2 дня и выливают в смесь льда и разб.

HCl; осадок растворяют в эфире, эфирный р-р экстрагируют насыщ. $NaHCO_3$, водн. р-р выливают в смесь льда и разб. HCl, получают (±)-**Ia**, выход неочищ. 67%, т. пл. 156—156,5° (из бзл.), в маточном р-ре остается 10—20% (±)-1-$C_5H_{11}OOC$-2-$HOOCC_6H_3NO_2$-3. Проводят р-цию 4,4 *г* **III** с 7,4 *г* *о*-$C_6H_4(CO)_2O$ (**IV**) в 3 молях **II**, как описано выше (нагревают 2 дня), получают жидкие продукты; жидкий эфир после переосаждения из р-ра $NaHCO_3$ растворяют в эфире, высушивают, после удаления р-рителя и охлаждения твердым CO_2 получают (±)-**I**, R = C_5H_{11}, R′ = H, выход неочищ. 86%, т. пл. 36—37° (из бзн.). 1 моль *изо*-$C_5H_{11}OH$, 1 моль **IV** и 3 моля **II** нагревают и обрабатывают по предыдущему, получают **I**, R = *изо*-C_5H_{11}, R′ = H, выход 56%, т. пл. 36,5—37,5° (из бзн.). Теплую смесь 18,5 *г* (±)-$CH_3CH_2CHOHCH_3$, 1 моль **IV** и 3 моля **II** встряхивают до полного растворения и нагревают ~60 час., обрабатывают по предыдущему, из эфирного р-ра бензином осаждают **I**, R = *втор*-C_4H_9, R′ = H, выход 56, т. пл. 59—60° (испр.; из бзн.).

В. Скородумов

22941. Исследования в области ацилирования и алкилирования ароматических и этиленовых соединений. Сообщение 3. Получение фталидов в присутствии хлорнокислого серебра. К о к и л ь, Б а р р е р а, Б а р р е р а (Etudes sur l'acylation et l'alkylation des substances aromatiques et éthyléniques. (3^e mémoire). Obtention de phtalides en présence de perchlorate d'argent. C a u q u i l G e r m a i n e, m-lle, B a r r e r a M. H é r i b e r t, B a r r e r a R e n é e, m-me), Bull. Soc., chim. France, 1955, № 4, 550—554 (франц.)

Изучена конденсация *о*-бензоилбензойной к-ты (**I**) с *м*-ксилолом (**II**), тетралином (**III**) и анизолом (**IV**) в присутствии $AgClO_4$ (**V**), содержащего следы $HClO_4$. **I** не реагирует в этих условиях с толуолом; с **II** образуется 3-фенил-3-(2′,4′-диметилфенил)-фталид (**VI**). Авторы полагают, что вначале **I** изомеризуется в 3-фенил-3-оксифталид (**VII**), в котором, под влиянием катализатора (A) происходит поляризация связи C—O (**VIIa**), благоприятствующая р-циям электрофильного замещения, и образуется 2′,4′-диметил-2″-карбокситрифенилкарбинол (**VIII**), который превращается затем в **VI**; **VI** получен также конденсацией **I** и **II** в присутствии избытка $SnCl_4$. Строение **VI** доказано его восстановлением в 2′,4′-диметил-2″-карбокситрифенилметан (**IX**) и синтезом из хлористого *о*-(2,4-диметилбензоил)-бензоила (**X**) и C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ (выход 90%). Попытки конденсации *о*-(2,4-диметилбензоил)-бензойной к-ты (**XI**) с C_6H_6 в присутствии $SnCl_4$ или $AlCl_3$, а также кондесация метилового эфира **XI** с C_6H_5MgBr, дали отрицательные результаты. Конденсацией **I** с **III** и последующим восстановлением получен (5′,6′,7′,8′-тетрагидронафтил-2)-2″-карбоксидифенилметан (**XII**). Р-ция **I** с **IV** протекает с образованием нескольких в-в; 3-фенил-3-(4′-метоксифенил)-фталид не удалось выделить, но после восстановления смеси получен 4′-метокси-2-карбокситрифенилметан (**XIII**). **V** получают как описано в сообщении 2. 77 *мл* 1,15 н. ксилольного р-ра **V** кипятят 7 час. с 0,044 моля **I**, разбавляют водой, извлекают эфиром и получают **VI**, выход 50%, т. пл. 174° (из бзл. + + петр. эф.). Кипячением 5 час. 0,013 моля **I**, 0,21 моля **II** и 0,067 моля $SnCl_4$ также получают **VI** с 81%-ным выходом. Смешанный ангидрид, полученный нагреванием 5 *г* **I** и 4,48 *г* $(CH_3CO)_2O$, нагревают 5 час. при 100° с 50 *мл* **II** и 6,5 *г* $AlCl_3$, выход **VI** 50%. Кипятят смесь 3 *г* **VI**, 3 *г* KOH, 3 *мл* воды и 50 *мл* спирта, добавляют 15 *г* KOH и 6 *г* Zn-пыли и кипятят 6 час., получают 1,2 *г* **IX**, т. пл. 185° (из толуола); амид, т. пл. 134—135°. 0,006 моля **XI** и 0,034 моля $SnCl_4$ в 15 *мл* C_6H_6 нагревают 4 часа при 115—130° в запаянной трубке, выделяют 0,5 *г* 1,3-диметилантрахинона. 141 *мл* 0,63 н. р-ра **V** в **III** и 0,044 моля **X** нагревают 7,5 часа при 120—130°; перегонкой выделяют 7 *г* масла с т. кип. 200—260°/7 *мм*, которое кипятят 6 час. с 3 *г* Na_2CO_3 и 100 *мл* спирта и получают 3-фенил-3-(5′,6′,7′,8′-тетрагидронафтил-2′)-фталид (**XIV**), выход 11%, т. пл. 50—55°; 1,8 *г* **XIV**, 1,8 *г* KOH и 50 *мл* спирта кипятят 3,5 часа, добавляют 7,2 *г* KOH и 9,6 *г* Zn-пыли и кипятят ~20 час; подкислением выделяют 1,8 *г* **XII**, т. пл. 185° (из бзл.-петр. эф.). 65 *мл* 1,36 н. р-ра **V** в **IV** и 0,44 моля **I** нагревают 5,5 часа при ~ 100° и получают 12,5 *г* нейтр. продуктов с т. кип. 245—260°/2 *мм*, из которых обработкой содой и спиртом выделяют 11,5 *г* некристаллизующегося продукта, который после восстановления в описанных выше условиях дает 10 *г* **XIII**, т. пл. 147—148°. Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 39529.

П. Аронович

22942. Взаимодействие динитродиолефинов с веществами, содержащими активные атомы водорода в метиленовых группах. П е р е к а л и н В. В., Л е р н е р О. М., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 10, 1610—1611

С целью синтеза непредельных нитросоединений и выяснения активности двойных связей в молекулах, содержащих две сопряженные нитровинильные группы, исследовано взаимодействие 1,4-$C_6H_4(CH{=}CHNO_2)_2$ (**I**) с $CH_2(CHOCH_3)_2$ (**II**), нитроуксусным эфиром (**III**), ацетоуксусным эфиром, 3-метил-1-фенилпиразолоном, приводящее к получению соединений общей ф-лы *п*-$O_2NCH_2CHRC_6H_4CHRCH_2NO_2$ (**IV**), где R = $(CH_3OCO)_2CH$ (**IVa**), $C_2H_5OCOCH(NO_2)$ (**IVб**), $C_2H_5OCOCH(COCH_3)$, 3-метил-1-фенилпиразолонил-4. 0,025 моля **II** в р-ре 0,02 *г-атома* Na в 5 *мл* безводн. CH_3OH постепенно прибавляют к 0,01 моля **I** при 0°, размешивают при 0° 1,5 часа, прибавляют по каплям 1,5 *мл* лед. CH_3COOH, размешивают 1 час, получают **IVa**, выход неочищ. 70%, т. пл. 161—163° (из бзл. + + CH_3OH). 0,002 моля **I** и 0,0054 моля **III** в 5 *мл* ацетона кипятят несколько минут. охлаждают до 50° прибавляют 0,02 *мл* $(C_2H_5)_3N$, размешивают 1 час. остаток после удаления ацетона растирают с 8—10 *мл* CH_3OH, получают **IVб**, т. пл. 171—174°.

В. Скородумов

22943. Каталитическое N-алкилирование анилина *н*-пропиловым спиртом. К о р с о н, Д р е с л е р (Catalytic N-alkylation of aniline with 1-propanol. C o r s o n B. B., D r e s s l e r H.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 474 (англ.)

Вопреки утверждению о неприменимости Ni-катализатора (К) I. O. P. (Ipatieff, Corson, Ind. Eng. Chem., 1938, **30**, 1039) для алкилирования анилина (**I**) спиртами (РЖХим, 1956, 22417), над К проведено алкилирование **I** посредством *н*-C_3H_7OH в N-пропиланилин (**II**) за 6 час., в то время как над скелетным Ni оно проходит за 16 час. Образование небольшого кол-ва CH_3CHO, C_2H_5CHO и $(CH_3)_2CO$ в результате кипячения C_2H_5OH, *н*-C_3H_7OH и *изо*-C_3H_7OH соответственно с К подтверждает ранее сделанные выводы о механизме алкилирования. К перед опытами восстанавливался в токе H_2 при 425°. Смесь 0,28 моля **I**, 15 *г* К и 1,3 моля *н*-C_3H_7OH кипятят 6 час. и получают **II**, т. кип. 110—111°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,5410; производное фенилтиомочевины, т. пл. 101—102°.

Ю. Волькенштейн

22944. Изучение катализаторов II. Восстановление азотистых соединений посредством сплава никеля Ренея в щелочном растворе (2). Синтез аминов вос-

становлением нитрилов. Камэтани, Номура (**觸媒に關する研究. 第 2 報. ラネー・ニツケル 合金とアルカリ水溶液による含窒素化合物の還元. その2. ニトリル類の還元によるアミンの合成. 龜谷哲治, 野村幸雄**), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 8, 889—891 (япон.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение I, РЖХим, 1956, 74894) предложен метод восстановления нитрилов: C_6H_5CN (I), $C_6H_5CH_2CN$, 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2CN$, 2-$CH_3OC_6H_4CN$ и 4-$CH_3OC_6H_4CN$ водородом в момен выделения при действии щел. р-ра на сплав никеля Ренея до соответствующих первичных аминов, в случае I образуется также немного дибензиламина (II). Р-р 14 *г* NaOH в 140 *мл* воды и 3 *г* I добавляют за ~12 час. к 10 *г* сплава никеля Ренея, отгоняют с паром бензиламин, выход 39%; кроме того, получают 0,1 *г* II. Аналогично получены (дан выход в %): фенетиламин, 51,6; гомовератриламин, 40,7; *о*-метоксибензиламин, 31; *n*-метоксибензиламин, —; *n*-этоксибензиламин, 16,2, т. кип. 132—136°/5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 243—244° (из сп. + эф.). Л. Яновская

22945. Восстановление амидов действием $LiBH_4$. Дейвис (Reduction of amides by lithium borohydride. Davis M.), J. Chem. Soc. 1956, Oct., 3981—3982 (англ.)

Изучено действие $LiBH_4$ (I) (1,1 моля, получают in situ из KBH_4 и LiCl) в тетрагидрофуране (II) (кипячение 20 час.) на $C_6H_5CONH_2$ (III), $C_6H_4CONHCH_3$ (IV) и $C_6H_5CON(CH_3)_2$ (V). III и IV восстанавливаются в $C_6H_5CH_2NH_2$ и $C_6H_5CH_2NHCH_3$ соответственно. V при этом дает 33% $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ (идентифицирован 179—181°) и 58% $C_6H_5CH_2OH$ (идентифицирован в виде пикрата, т. пл. 95,5—96,5°, и йодметилата, т. пл. *n*-нитробензоата, т. пл. 84—86°). Р-ция I с *n*-$O_2NC_6H_4CON(CH_3)_2$ (VI) в тех же условиях приводит к $(CH_3)_2NCOC_6H_4N(O)$-$NC_6H_4CON(CH_3)_2$ (VII) и *n*-$O_2NC_6H_4CH_2OH$ (VIII). Строение VII доказано дальнейшим восстановлением $SnCl_2$ в конц. HCl до *n*-$H_2NC_6H_4CON(CH_3)_2$, т. пл. 152—153°; пикрат, т. пл. 207—209°, и встречным синтезом. 2,26 *г* LiCl прибавляют к 9,4 *г* VI и 2,88 *г* KBH_4 в 60 *мл* безводн. II, кипятят 20 час., разбавляют водой, получают 3,35 *г* VII, т. пл. 214—216° (из сп.). Экстракцией фильтрата эфиром получают 3,8 *г* VIII; *n*-нитробензоат, т. пл. 168—168,5°. 1 *г* *n*-$HOOCC_6H_4N$-NC_6H_4COOH-*n* (полученного по ранее описанному методу (Bacharach, Weinstein, Rec. trav. chim., 1935, 54, 931), не плавится до 360° (из диметилформамида) и 25 *мл* $SOCl_2$ кипятят 7 час., фильтруют, выпаривают, остаток нагревают 15 мин. при 100° с 20 *мл* водн. 25%-ного $(CH_3)_2NH$, получают VII. т. пл. 215—217°. Приведен УФ-спектр VII. В. Скородумов

22946. Реакция 2,4-дихлорфенола с гексаметилентетрамином. Адзума, Имото (**2,4-ジクロルフエノールとヘキサメチレンテトラミンとの反應について. 東敬一, 井本英二**), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1954, 57, № 12, 935—937 (япон.)

2,4-дихлорфенол (I) реагирует с гексаметилентетрамином при нагревании (180°, 20 мин.) с образованием 3,5,3′,5′-тетрахлор-2,2′-диоксидибензиламина (II), выход 14—19%, и небольших кол-в (0,52—0,79%) 3,5-дихлорсалицилового альдегида, одновременно наблюдается значительное отщепление HCl (71—80%). II разлагается при нагревании (220—225°, 145 мин.) с отщеплением CH_3NH_2 и образованием 3,5,3′,5′-тетрахлор-2,2′-диоксидифенилметана (III), т. пл. 162—163°. III образуется также при р-ции II с I (180°, 335 мин.) с выходом 22%, при этом наблюдается выделение NH_3. Приведены кривые кинетики разложения II при нагревании (по выделению CH_3NH_2) и р-ции I с II (по выделению NH_3). При р-ции II с (*n*-$HOC_6H_4)_2CH_2$ или (*n*-$HOC_6H_4)_2C(CH_3)_2$ (200°, 3 часа) проходит конденсация с образованием 2-(2″-окси-3″, 5″-дихлорфенилметил)-4,4′-диоксидифенилметана, т. кип. 220°/3 *мм*, и соответственно β-*n*-оксифенил-β[4′-окси-3′-(2″-окси-3″,5″-дихлорфенилметил)-фенил]-пропан. Л. Яновская

22947. О восстановлении ароматических нитросоединений сероводородом в пиридиновом растворе. Юзкевич, Кучинский (O redukcji nitrozwiązków aromatycznych siarkowodorem w roztworze pirydynowym. Jóźkiewicz Stanisław, Kuczyński Henryk), Zesz. nauk. Politechn. wrocl., 1954, № 4, 5—15 (польск.; рез. русс., англ.)

При восстановлении ароматич. нитросоединений $ArNO_2$ (I) H_2S в пиридиновом р-ре по ранее описанному методу (Brady O. L. и др., J. Chem. Soc., 1929, 2264), наряду с аминами, образуются азоксисоединения $ArN(O)=NAr$ (II). Это объяснено специфич. свойствами пиридина, ускоряющего р-цию конденсации между промежуточными продуктами восстановления — нитрозосоединениями и арилгидроксиламинами и подтверждено сравнительным измерением констант скорости конденсации этих в-в в пиридине и в спирте. Выход II зависит от природы заместителя в бензольном ядре: $NO_2 > Cl > COOR > CH_3$. При восстановлении $C_6H_5NO_2$ в пиридиновом р-ре H_2S при 140—150° и 10 *ат* выход $C_6H_5NH_2$ достигает 92,5%; при использовании $C_6H_5NH_2$ в качестве р-рителя образуются лишь нейтр. смолистые в-ва, содержащие серу. К 0,1 моля I в 160 *г* пиридина добавляют 6,7 *г* воды, пропускают H_2S (0°, 4 часа), смесь оставляют на ночь в холодильнике, фильтруют, отгоняют в вакууме пиридин, подкисляют разб. HCl. Кислый р-р подщелачивают NH_3 и выделяют амин $ArNH_2$ (III). Остаток, не растворимый в HCl, промывают CS_2 и выделяют II. Приведены Ar в I, II и III, выход II и III в %: 4-$CH_3C_6H_6$, —; —; 2-$CH_3C_6H_4$, —, 7; C_6H_5, —, 25,4; 3-$CH_3C_6H_4$, 7, 22,4; 2-ClC_6H_4, 16,5, 32,9; 3-$HOCOCH_2C_6H_4$, 24,3, 60,8; 4-ClC_6H_4, 25,4, 19,7; 3,5-$Cl_2C_6H_3$, 38,7, 42,5; 3-$NO_2C_6H_4$, 39,5, 50,7; 4-CH_3-3-$NO_2C_6H_3$, 46,0, 46,2; 2-CH_3-3-NO_2-C_6H_3, 53,0, 40,8; 2,4-$(CH_3)_2$-5-NO_2-C_6H_2, 56,2, 32,5; из α-нитронафталина получен α-азоксинафталин, выход 10,5%, который восстановлен в α-нафтиламин, выход 65,2%. Б. Белов

22948. Селективное восстановление 2,2′,4,4′-тетранитродифенила. Бейли (Slelctive reduction of 2,2′,4,4′-tetranitrobiphenyl. Bailey William J.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 4, 480 (англ.)

При восстановлении 2,2′4,4′-тетранитродифенила (I) посредством Na_2S и $NaHCO_3$ в CH_3OH (Hodgson, Birtwell, J. Chem. Soc., 1944, 75) образуется 2,2′-динитробензидин (II). Строение II подтверждено встречным синтезом путем нитрования бензидина (Tauber, Ber., 1890, 23, 795) и последующим превращением обоих образцов II в N,N′-диацетил-2,2′-динитробензидин (III). К 0,2 моля I, т. пл. 163—164°, в 2,5 *л* кипящего CH_3OH за 1 час. прибавляют по каплям теплый р-р 152 *г* Na_2S и 48 *г* $NaHCO_3$ в 400 *мл* воды, избегая значительного избытка Na_2S, охлаждают и получают II, выход 62%, т. пл. 212—214° (из сп.); III (из 0,018 моля II и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 24 часа), выход 81%, т. пл. 292—293° (разл; из CH_3COOH). Ю. Волькенштейн

22949. Синтез физиологически активных производных путресцина. Рябинин, А. А., Панащенко А. Д., Анисимова И. Л., Левина Г. Ю., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 577—579

С целью получения в-в, сочетающих в себе гипотензивные и стимулирующие нервную систему свойства, синтезированы ди-N,N′-(1-бензилэтил)-путресцин (I) и N-изопропил-N′-(1-бензилэтил)-путресцин (II). I получают восстановительным алкилированием 0,038 моля путресцина (III) посредством 0,078 моля метилбензилкетона (IV) над Pt-черные (из 0,18 *г* PtO_2) в 10 *мл*

спирта, выход дихлоргидрата (ДХГ) **I** 50%, т. пл. 285—286° (из воды), дипикрат, т. пл. 187,5—188,5° (из сп.). Восстановительное алкилирование ацетоном **III** (или **III** + 1 моль HCl (к-ты)) в водн. спирте приводит к изопропилпутресцину (**V**), выход 46%, т. кип. 102,6—102,8°/58 *мм*, d_4^{20} 0,8370; ДХГ, т. пл. 177—178°, дипикрат, т. пл. 163,5—164,5°. **V** при р-ции с **IV** и одновременном гидрировании над Pt-чернью дает **II**, выход 73%, т. кип. 152—152,6°/6 *мм*, $d_4^{20,7}$ 0,9082; ДХГ, т. пл. 218—218,5° (из сп.); пикрат, т. пл. 168—168,5° (из сп.). Аналогично **V** из **III** и $(CH_3)_2CHCH_2CHO$ получен N-изоамилпутресцин, выход 51%, т. кип. 89,4—90,4°/6 *мм*, 93,2—94,6°/8 *мм*; ДХГ, т. пл. 292°, дипикрат, т. пл. 173—174°. **I** и **II** являются менее активными стимуляторами, чем фенамин и обладают менее продолжительным гипотензивным действием, чем N,N′-диизопропилпутресцин. М. Карпейский

22950. Получение некоторых аналогов амидона и изоамидона. Б л и к, Ю - ф а н г - ч а о (?) (The preparation of several analogys of amidone and isoamidone. B l i c k e F. F., T s a o E.-P h.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 8, 2203—2206 (англ.)

Взаимодействием $(C_6H_5)_2CHCN$ (**I**) с $\underline{CH_2(CH_2)_5N}CH(CH_3)CH_2Cl$ (**II**) и $\underline{CH_2(CH_2)_6N}CH(CH_3)CH_2Cl$ (**III**) получены смеси нитрилов: (**IVа — б**) и (**IVв — г**) соответственно. С C_2H_5MgBr, **IVа, б, г** дают соответствующие кетоны (**IVд, IVе, IVж**); при образовании **IVж** побочно образуется в-во (**IVз**). Для доказательства строения проведено исчерпывающее метилирование **IVа — г;** из **IVа** получены 1,1-дифенил-1-цианбутен-2 (**V**) и 1-метилгексаметиленимин (**VI**). Восстановлением **V** $LiAlH_4$ получен 1-амино-2,2-дифенилпентен-3 (**VII**), гидрированный в 1-амино-2,2-дифенилпентан (**VIII**); аналогично, **IVб**, дает1,1-дифенил-1-циан-2-метилпропен-2 (**IX**) и **VI**; **IX** переведен в 1-амино-2,2-дифенил-3-метилбутен-3 (**X**) и далее — в 1-амино-2,2-дифенил-3-метилбутан (**XI**); **IVв** дает **V** и 1-метилгептаметиленимин (**XII**), а **IVг — XI** и **XII.** Бромированием **IVд — е** получены соответствующие бромпроизводные (**IVи — к**). С NH_3 **IVк** дает бромистый 1,1-гексаметилен-2,5-диметил-4,4-дифенил-3-кетопиперидиний (**XIII**). Соединения **IVе** и **IVж** менее активны, чем амидон.

$$(C_6H_5)_2C(R)CH(R')CH(R'')\underline{N(CH_2)_nCH_2}$$

IV а R = CN, R′ = H, R″ = CH_3, *n* = 5; **б** R = CN, R′ = CH_3, R″ = H, *n* = 5; **в** R = CN, R′ = H, R″ = CH_3, *n* = 6; **г** R = CN, R′ = CH_3, R″ = H, *n* = 6; **д** R = COC_2H_5, R′ = H; R″ = CH_3, *n* = 5; **е** R = COC_2H_5, R′ = CH_3, R″ = H, *n* = 5; **ж** R = COC_2H_5, R′ = CH_3, R″ = H, *n* = 6; **з** R = R″ = H, R′ = CH_3, *n* = 6; **и** R = $COCHBrCH_3$, R′ = H, R″ = CH_3, *n* = 5. **к** R = $COCHBrCH_3$, R′ = CH_3, R″ = H, *n* = 5

К 15 *г* $NaNH_2$ в 150 *мл* C_6H_6 добавляют 0,3 моля **I** в 230 *мл* C_6H_6, нагревают 1 час при 40°, прибавляют по каплям 0,3 моля **II**, нагревают 10 час. при 50°, разбавляют водой, органич. слой перегоняют (т. кип. 168—170°/0,01 *мм*), растворяют в эфире, в эфир. р-р пропускают HCl-газ, осадок растворяют в горячем *изо*-C_3H_7OH (**XIV**), по охлаждении отделяют хлоргидрат (ХГ) **IVб** и получают **IVб**, т. пл. 77—78° (из петр. эф.); ХГ, т. пл. 234—235° (из **XIV**); йодметилат (ИМ), т. пл. 217—218,5° (из водн. CH_3OH). Из маточного р-ра эфиром выделяют ХГ **IVа** и получают **IVа**, т. кип. 169—172°/0,05 *мм*; ХГ, т. пл. 194—195,5° (из эф.-**XIV**); ИМ, т. пл. 181,5—182,5° (из CH_3OH). Аналогично из 0,4 моля **I** и 0,4 моля **III** (2 часа при ~ 20°, 6 час. при 50°) получают **IVг**, т. пл. 101,5—102,5° (из CH_3OH); ХГ, выход 45%, т. пл. 218,5—220° (из **XIV**); бромгидрат (БГ), т. пл. 230—231,5° (из CH_3OH-$CH_3COOC_2H_5$ (**XV**); йодгидрат, т. пл. 228—229° (из CH_3OH); ИМ, т. пл. 221—222° (из CH_3OH) и **IVв**, т. кип. 168—172°/0,04 *мм*; ХГ, т. пл. 188—189,5° (из **XIV**-эф.); ИМ, т. пл. 183—184° (из CH_3OH-**XV**). К р-ру C_2H_5MgBr (из 18 *г* C_2H_5Br, 4 *г* Mg и 80 *мл* эф.) добавляют 0,1 моля **IVб** в 60 *мл* толуола, эфир отгоняют, смесь кипятят 20 час., добавляют р-р NH_4Cl, органич. слой кипятят 46 час. с 80 *мл* 48%-ной HBr и 30 *мл* CH_3OH, отгоняют HBr, к остатку добавляют NaOH, экстрагируют C_6H_6 и получают **IVе**, выход 88,3%, т. кип. 169—174°/0,05 *мм*; ХГ, т. пл. 203—204° (из **XIV**); БГ, т. пл. 219—220,5°. Аналогично из 0,089 моля **IVа** получают **IVд**, выход 85,4%, т. кип. 166—170°/0,05 *мм*; ХГ, т. пл. 157—158,5°; БГ, т. пл. 144—145,5° (из **XV**) и из 17,3 *г* **IVг** — ХГ **IVз**, выход 3,0 *г*, т. пл. 195,5—196,5°(из CH_3OH-**XV**). Маточный р-р после отделения ХГ **IVз** разбавляют эфиром, осадок кипятят 40 час. с 30 *мл* HCl и получают ХГ **IVж**, выход 46%, т. пл. 199—200° (из CH_3OH-**XV**). Нагревают при ~ 100° 20 *г* ИМ **IVб**, 500 *мл* воды и 200 *мл* CH_3OH, добавляют 15 *г* Ag_2O, нагревают 30 мин. по охлаждении фильтруют, фильтрат упаривают досуха в вакууме, остаток нагревают 25 мин. при 140° с 2 *г* KOH, отгоняя дистиллат, который растворяют в эфире и пропусканием HCl-газа получают ХГ **VI**, т. пл. 180,5—182,5° (из ацетона). Остаток после отгонки **VI** разбавляют водой, экстрагируют эфиром и получают **IX**, выход 9,4 *г*, т. пл. 65—66°. Кипятят 5 час. 9,4 *г* **IX** с 2 *г* $LiAlH_4$ в эфире, добавляют 4 *мл* воды и получают **X**, выход 8 *г*, т. кип. 140—145°/1,5 *мм*. Р-р 8 *г* **X** в 30 *мл* CH_3OH гидрируют 9 час. в присутствии Pt (из 0,1 *г* PtO) при 3,2 *ат* и получают **XI**, выход 6,2 *г*, т. кип. 143—146°/2 *мм*; фенилизотиоцианат, т. пл. 157—158°. Аналогично из 16 *г* ИМ **IVа** получают ХГ **VI** и **V**, выход 5,5 *г*, т. кип. 146—150°/1,5 *мм*; из 5,5 *г* **V** с $LiAlH_4$ — **VII**, выход 5,2 *г*, т. кип. 137—141°/1 *мм*; из 5,2 *г* **VII—VIII**, выход 4,7 *г*, т. кип. 108—109,5°/0,2 *мм*; бензоильное производное, т. пл. 146—147°, тиоуреид, т. пл. 182—183°; из ИМ **IVв—V** и ХГ **XII**, т. пл. 162—163,5° (из CH_3OH-**XV**); из **IVг—IX** и ХГ **XII**. К кипящему р-ру 0,025 моля БГ **IVе** прибавляют по каплям р-р 0,025 моля Br_2 в 10 *мл* CH_3COOH, кипятят 30 мин. и отгоняют CH_3COOH в вакууме и получают **IVк**, выход 84%, т. пл. 180—181° (разл., из сп.). Аналогично из 0,014 моля БГ **IVд** получают **IVи**, выход 80%, т. пл. 169—171° (разл.; из **XV**). К 5,2 *г* **IVк** в 25 *мл* воды добавляют 1,5 *мл* NH_4OH, размешивают 20 час. и получают **XIII**, выход 80%, т. пл. 229—230° (из сп.; разл.). Р. Журин

22951. Связь между химическим строением и сладким вкусом. Некоторые изостеры и производные Р 4000. Р у н т и (Rapporti fra costituzione chimica e sapore dolce. Alcuni isosteri e derivati del P 4000. R u n t i C a r l o), Ann. chimica, 1956, **46**, № 5—6, 406—416 (итал.)

С целью распространить исследования о значении изостеров на область синтетич. сладких в-в приготовлены изостеры 1-*н*-пропокси-2-амино-4-нитробензола (Р 4000): 1-*н*-пропиламино-2-амино-4-нитробензол (**I**) и 1-*н*-пропилтио-4-амино-2-нитробензол (**II**). Структура **I** подтверждена диазотированием и превращением диазопроизводного в *п*-нитро-N-*н*-пропиланилин (**III**). **I** оказался несладким. **II** имеет сладкий вкус, его строение подтверждается физ.-хим. данными. Приготовлен также 1-α-пиридиламино-2-амино-4-нитробензол (**IV**), он имеет сладкий вкус; ацетильное производное **IV** несладкое. К 6,72 *г* N-*н*-пропил-2,4-динитроанилина в 300 *мл* *н*-пропанола при 70° за 4 часа добавляют смесь 8,1 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ и 1,1 *г* серы, нагревают 4 часа, фильтруют, отгоняют в вакууме досуха, остаток растворяют в 2 н. HCl при кипячении, фильтрат нейтра-

лизуют NaOH, получают **I**, выход 57%, т. пл. 117—118° (из бзл.), хлоргидрат, т. пл. 225°. 1,95 *г* **I** растворяют в HCl (3 : 1), диазотируют при 0° 0,7 *г* $NaNO_2$ в миним. кол-ве воды; выливают в суспензию CuO в абс. спирте, через 24 часа кипятят несколько часов, нейтрализуют, извлекают эфиром, упаривают досуха, в остатке **III**, т. пл. 70° (из бзл.-петр. эф.-сп.). При проведении р-ции в более кислой среде образуется диазоаминопроизводное **I**, т. пл. 50° (из воды). N-*н*-пропил-2,4-динитротиофенол (**V**) получен из 2,4-динитротиофенола (Bost R., и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1968) или кипячением (10 час.) 2 *г* 2,4-динитрохлорбензола с 3,8 *г* *н*-пропилмеркаптана в 200 *мл* абс. спирта в присутствии $NaHCO_3$, выход 50%, т. пл. 84° (из сп.). **V** восстанавливают аналогично вышеописанному ($Na_2S \cdot 9H_2O$ + S в *н*-пропаноле) и получают **II**, выход 31%, т. пл. 75°; хлоргидрат, т. пл. 210—211°; аналогично из 1-*α*-пиридиламино-2,4-динитробензола получают **IV**, выход 50%, т. пл. 146° (из бзл.); ацетильное производное, т. пл. 218—219° (из бзл.). При попытке диазотировать **IV** образуется, по-видимому, N-нитрозопроизводное, т. пл. 210° (из бзл.). Смесь *n*-нитроанилина и избытка 2-бромпиридина кипятят 8 час., разбавляют водой, получают N-(*α*-пиридил)-амино-4-нитробензол, т. пл. 174—175° (из бзл.-петр. эф.). Л. Яновская

22952. Связь между химическим строение и сладким вкусом. Изостеры и производные дульцина. Рунти (Rapporti fra costituzione chimica e sapore dolce. Isosteri e derivati della dulcina. Runti Carlo), Ann. chimica, 1956, **46**, № 5—6, 417—427 (итал.)

В продолжение предыдущей работы (см. пред. реф.) с целью установления связи между хим. строением и вкусом в-ва получены изостеры *n*-этоксифенилмочевины (дульцина): *n*-этоксифенилтиокарбамат (**I**) и амид *n*-этоксифенилуксусной к-ты (**II**). **I** безвкусен, **II** имеет горький вкус. Приготовлен также винилог дульцина *n*-фенетедид *n*-аминобензойной к-ты (**III**), безвкусен. Получены также винилогоизостеры дульцина; семикарбазоны (СК), тиосемикарбазоны (ТСК) и гуанилгидразоны (ГГ) *n*-этоксибензальдегида (**IV**) и *n*-оксибензальдегида (**V**). СК и ТСК **IV** и **V** оказались безвкусными; а ГГ **IV** и **V** — горькими. Получены также продукты конденсации **IV** и **V** с дигидразидом янтарной к-ты (**VI**), безвкусные. 17,1 *г* *n*-фенетедина диазотируют обычным путем в водн. HCl посредством 9,2 *г* $NaNO_2$, добавляют CuSCN (из 24 *г* $CuSO_4$, 60 *г* $FeSO_4$ и 14 *г* KSCN), затем конц. р-р 17 *г* KSCN, по окончании выделения N_2, отгоняют с паром, дистиллат извлекают эфиром, экстракт выпаривают досуха, к остатку (охлаждение льдом) прибавляют по каплям конц. H_2SO_4, через 15 час. (охлаждение льдом) выливают на лед, получают **I**. При попытке получить **I** действием $ClCOOC_2H_5$ в 2 н. NaOH на *n*-этокситиофенол образовался *n*-карбэтокситиофенетол, выход 54%, т. пл. 52° (из водн. сп.). К 5 *г* этилового эфира *n*-этоксифенилуксусной к-ты добавляют избыток конц. NH_4OH, на другой день упаривают, получают **II**, выход 22%, т. пл. 182—184° (из воды). 2 *г* N-(*n'*-нитробензоил)-*n*-фенетедина прибавляют к смеси Sn и конц. HCl (нагревание на водяной бане), осадок обрабатывают 2 н. NaOH, получают **III**, т. пл. 165—167° (из сп.). Р-р хлоргидрата аминогуанидина добавляют к спирт. р-ру эквимолярного кол-ва **IV**, кипятят 20 мин., упаривают, получают хлоргидрат ГГ **IV**, выход 68%, т. пл. 225—227, аналогично получают хлоргидрат ГГ **V**, выход 64%, т. пл. 245—247°. Смесь 2,8 *г* **IV** и 1,24 *г* **VI** кипятят в спирте несколько минут, получают сукцинилгидразон **IV**, выход 42%, т. пл. 138—140° (из бутилцеллосольва); аналогично получен сукцинилгидразон **V**, выход 43%, т. пл. 230—232° (из сп.); карбогидразон **IV**, выход 91%, т. пл. 204° (из сп.); карбогидразон **V**, выход 87%, т. пл. 223—224° (из спл.). Л. Яновская

22953. Замещенные фенилпропиламины. V. Синтез и фармакология 1,1-дифенил-3-диалкиламинопропиламинов, 2,2-дифенил-4-диалкиламинобутиламинов и их производных (обращенные амиды по отношению к амидам типа R 79). Янссен, Живкович, Жажно, Демун (Substituted phenylpropylamines. V. Synthesis and pharmacology of 1 : 1-diphenyl-3-dialkylamino-propylamines, 2 : 2-diphenyl-4-dialkylamino-butylamines and derivatives (reversed amides related to R 79). Janssen Paul, Zivkovic Dusan, Jageneau Anton, Demoen Paul), Arch. internat. pharmacodin., 1956, **107**, № 2, 194—201 (англ.)

Ввиду того, что основные амиды общей ф-лы $(C_6H_5)_2(R)C—CH_2CH_2NR_2'$ (**I**), где R=NH_2CO (**Ia**, R 79), имеют очень сильную парасимпатолитич. активность (ПА), получен ряд **I**: R=NH_2 (**Iб**), R=CH_3CONH (**Iв**), R=C_6H_5CONH (**Iг**), R=NH_2CH_2 (**Iд**), R=$CH_3CONHCH_2$ (**Iе**), R=$C_6H_5CONHCH_2$ (**Iж**), R=CN (**Iз**). К 37 *г* NaOH в 300 *мл* воды при ~0° поочередно прибавляют 0,15 моля Br_2 и 0,15 моля **Ia** (R'=C_2H_5), через 7 час. при 0°, 12 час. при 20°, 3 часа при 100° эфиром извлекают **Iб** (R'=C_2H_5), выход 73%, т. кип. 185—195°/4—5,5 *мм*; **Iб** · $^3/_2C_2H_2O_4 \cdot 3H_2O$, т. пл. 90° (разл.). Аналогично синтезирован **Iб** (R'=CH_3, т. пл. 71°, т. кип. 185°/4 *мм*. **Iд** получены с выходом 85—95% восстановлением 1 моля соответствующих **Iз** 2 молями $LiAlH_4$ в эфире; прочие **I** получены известными методами ацилирования и перевода в четвертичные соли (перечисляются **I**, NR_2' т. пл. в °С хлоргидрата (ХГ) или йодметилата (ИМ). **Iв**, $N(CH_3)_2$, ХГ, 117—120; **Iв**, $N(C_2H_5)_2$, ХГ, 167; **Iв**, $N(C_2H_5)_2$, ИМ, 207—209 (разл.), **Iв**, N (изо-$C_3H_7)_2$, ХГ, 99—102 (разл.); **Iв**, N(*изо*-$C_3H_7)_2$, ИМ, 263—266 (разл.); **Iв**, N-пирролидил, ХГ, 161—164; **Iв**, N-пиперидил, ХГ, 227—231 (разл.); **Iв**, N-пиперидил, ИМ, 260 (разл.); **Iв**, N-морфолил, 158—162 (разл.); **Iг**, $N(C_2H_5)_2$, ХГ, 112—116 (разл.); **Iд**, N-пиперидил, 95; **Iе**, N-(*изо*-$C_3H_7)_2$, ХГ, 118 (разл.); **Iе**, N-пирролидил, ХГ, 112 (разл.); **Iе**, N-пиперидил, ХГ, 120 (разл.); **Iе**, N-морфолил, 125 (разл.); **Iж**, N-морфолил, ХГ, 140 (разл.). ХГ **Iв — г** обладают заметной ПА, но меньшей, чем амиды типа **Ia**. Приведены данные фармакологич. испытаний. В. Скородумов

22954. Новые вещества местноанестезирующего действия. II. Беке, Лемперт, Дьермек (Neue lokalanästhetisch wirksame Verbindungen, II. Beke D., Lempert K., Gyermek L.), Acta chim. Acad., sci. hung. 1954, **5**, № 1—2, 151—158 (нем.)

В поисках новых препаратов местноанестезирующего действия (МАД) синтезирован ряд аммониевых солей общей ф-лы 2,6-Cl_2-4-$CH_3CONHC_6H_2R' \cdot RX$ (**I**) [R' везде $NHCOCH_2N(C_2H_5)_2$], а также соединение 2,6-Cl_2-4-$HOOCCH_2CH_2CONHC_6H_2R'$ (**II**) и исследована зависимость МАД от структуры этих и некоторых других в-в, являющихся полупродуктами при синтезе **I** и **II**. 0,1 моля 2,6-Cl_2-4-$O_2NC_6H_2NH_2$ сплавляют с 85 *г* $ClCH_2COOH$ (**III**), прибавляют 0,15 моля $ClCH_2COCl$ и после окончания выделения HCl (через ~1 час) нагревают до 110—120°, еще теплым выливают в 500 *мл* воды, получают 2,6-Cl_2-4-$O_2NC_6H_2NHCOCH_2Cl$ (**IV**), выход 95%, т. пл. 190—192° (из ClC_6H_5). Аналогично получены 2,6-Br_2-4-$O_2NC_6H_2NHCOCH_2Cl$, т. пл. 202—203° и 4,6-Cl_2-2-$O_2NC_6H_2NHCOCH_2Cl$, т. пл. 181—182°. Если в качестве р-рителя брать CH_3COOH, а не **III**, то вместо замещ. хлорацетамида получается соответствующий ацетамид. **IV** обрабатывают избытком $(C_2H_5)_2NH$ в C_6H_6; фильтрат выпаривают досуха, получают 2,6-Cl_2-4-$O_2NC_6H_2R'$ (**V**), хлоргидрат (ХГ), т. пл. 189—191° и 212—214° (две модификации, из C_6H_5Cl). Аналогично получают 2,6-Br_2-4-$O_2NC_6H_2R'$, ХГ, т. пл. 214—216°, и 4,6-Cl_2-4-$O_2NC_6H_2R'$, ХГ, т. пл. 225—227°. 0,1 моля неочищ. **V** в эквивалентном кол-ве 0,5 н. HCl за 20—25 мин. по каплям вли-

вают в кипящую смесь 200 *мл* воды, 12 *г* NaCl и 20 *г* порошка Fe; через несколько минут из фильтра при помощи 45 *г* сегнетовой соли в 90 *мл* воды связывают соли Fe, охлаждают, конц. NH_4OH осаждают 2,6-Cl_2-4-$H_2NC_6H_2R'$ (**VI**), выход 65%, т. пл. 107° (из сп.), ХГ, т. пл. 211—212° (из CH_3OH + эф.), ди-ХГ, т. пл. 224—225°. Экстракцией этилацетатом Fe-шлама получают дополнительно ~ 25% менее чистого **VI**. Аналогично получают 2,6-Br_2-4-$H_2NC_6H_2R'$, ХГ, т. пл. 210—212°, и 4,6-Cl_2-2-$H_2NC_6H_2R'$, т. пл. 140—141°, ХГ, т. пл. 204—205°, ди-ХГ, т. пл. 183°. К р-ру **VI** в ацетоне (2 *мл* на 1 *г*) при охлаждении льдом и сильном размешивании прибавляют по каплям CH_3COCl (50% избыток), через 30 мин. растворяют в двойном объеме воды, при охлаждении льдом очень медленно прибавляют 1 н. NaOH до щел. р-ции на фенолфталеин, получают 2,6-Cl_2-4-$CH_3CONHC_6H_2R'$ (**VII**), выход ~ 100%, т. пл. 161—162°, ХГ, т. пл. 210—212°, бромгидрат, т. пл. 218—219°. Нагреванием **VII** с большим избытком CH_3J без р-рителя или в присутствии безводн. CH_3OH получают не кристаллизующийся **I**; RX=CH_3J, выход ~ 100%. Последний в водно-метанольном р-ре с 50%-ным избытком свежеосажденного AgCl превращается в **I**, RX=CH_3Cl, выход ~ 100%, т. пл. 223° (разл.; из абс. сп.). 5 ммолей **VII** в 8 *мл* абс. спирта и 8 *мл* C_2H_5Br в присутствии 0,6 ммоля KJ кипятят 27 час., отгоняют р-ритель, остаток экстрагируют горячей водой, испарением водн. р-ра получают **I**, RX=C_2H_5Br, выход 13,6%, т. пл. 210° (разл.; из абс. сп.). Аналогично получают **I**, RX==C_3H_7Br, т. пл. 205°, и **I**, R=C_3H_5Cl (**Ia**), т. пл. 216°. Подобным образом нельзя получить **I**, RX=C_4H_9Br, вместо которого получается **VII**·HBr, т. пл. 218—219°. При кипячении 5 ммолей **VII** с 5 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$ и 0,1 *г* KJ в 6 *мл* безводн. ацетона 10 час. получают **I**, RX==$C_6H_5CH_2Cl$, выход 87%, т. пл. 187—188° (разл.; из абс. CH_3OH). Кипятят 2 часа **VI** с эквивалентным кол-вом янтарного ангидрида в безводн. ацетоне, масло растворяют в воде (уголь), выпаривают, получают **II**, т. пл. 95°, ХГ, т. пл. 213—214°. Введение заместителя (галогена, алкила, NO_2, NH_2 или ациламина) в молекулу 2,4-$Cl_2C_6H_3R'$ в свободное 6-положение повышает МАД независимо от электронного сродства (ЭС) нового заместителя. При введении этих же заместителей в молекулу 2,6-$Cl_2C_6H_3R'$ в свободное 4-положение МАД зависит от ЭС нового заместителя: электронопритягивающие заместители (галогены, NO_2) уменьшают МАД, а электроноотталкивающие заместители (CH_3, NH_2), напротив, повышают ее. Таким образом, МАД нельзя свести исключительно только к орто-эффекту. Среди **I** особенно большой активностью обладают **Ia**. Сообщение I см. РЖХим, 56, 61497. В. Скородумов

22955. Реакция четырехчленных лактонов с аминами. Ивакура, Нагакубо, Аоки, Ямада (四員環ラクトンとアミンとの反應. 岩倉義男, 長久保國治, 青木治郎, 山田瑛), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 3, 315—319 (япон.)

В продолжение прошлой работы (J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1951, **72**, 406) изучена р-ция между β-бутиролактоном (**I**) и аминами RNHR′ (**II**), приводящая к образованию $CH_3CH(NHR)CH_2$-COOH (**III**) или $CH_3CH(OH)CH_2CONHR$ (**IV**), где для **II—IV**: **а** R=C_6H_5, R′=H, **б** R=CH_3, R′=H; **в** R=R′=C_2H_5; **г** R=*o*-$CH_3C_6H_4$, R′=H; **д** R=*n*-$CH_3C_6H_4$, R′=H; **е** R=α-$C_{10}H_7$, R′=H; **ж** R=β-$C_{10}H_7$, R′=H; **з** R=R′=C_6H_5; **и** R=C_6H_5NH, R′=H; **к** R=NH_2, R′=H; **л** R=*n*-$NO_2C_6H_4$, R′=H. При проведени р-ции между **I** и (**IIa**) добавлением р-ра **I** в 1,25 *M* р-р **IIa** при 35—40° максим. выход **IIIa** (22,2%), т. пл. 172—173°, получен при использовании в качестве р-рителя воды; при этом выход **IVa** — минимален (20,2%), т. пл. 112—113° (из воды). В эфире получен только **IVa** с выходом 71,7%; в C_6H_6 — **IVa** с выходом 49,4%, и **IIIa** с выходом 4,7%. Проведение р-ции между **I** и **IIa** в аналогичных условиях, но с добавлением р-ра **IIa** к р-ру **I** благоприятствует образованию **IIIa**: в эфире (эф.), получено 64,2% **IVa** и 2,2% **IIIa**; в C_6H_6 37,3% **IVa** и 10,1% **IIIa**, в ацетонитриле — 31% **IVa** и 10,4% **IIIa**. Образованию **IIIa** благоприятствует также снижение конц-ии **IIa**; при проведении р-ции между **I** и **IIa** в воде (35—40°, **I** вводится в р-р **IIa**) выход **IIIa** увеличивается при снижении конц-ии **IIa** от 2,9 *моля/л* до 0,29 *моля/л* с 16,8% (одновременно получено 31% **IVa**) до 44,8% (в этом случае **IVa** не образуется вовсе). При р-ции между **I** и **II** добавлением р-ра **II** к р-ру **I** образуются почти исключительно **IV**. Приведены исходный **II**, р-ритель, т-ра р-ции, полученный **III**, выход в %, полученный **IV**, выход в %, т. пл. °С: **IIб**, эф., 0—2°; **IIIб**, 0, **IVб**, 43, — (т. кип. 130°/2,7 *мм*; **IIв**, эф., 0—5°; **IIIв**, 0, 64,3, **IVв** (т. кип. 108,5—111°/3 *мм*); C_6H_6, 85°; **III** (масло), —, **IVг**, 41, 86—87 (из эф.); **IIд**, эф., 35—40°, **IIIд**, (масло), —, **IVд**, 69,4; 129—130 (из воды); **IIе**, C_6H_6, 75—80°, **IIIе** (масло), —, **IVе**, 72,3; 135—137 (из воды); **IIж**; C_6H_6, 75—80°; **IIIж** (масло), —, **IVж**, 87, 164—165 (из воды); **IIз** (без р-рителя), 180—190°; **IIIз**, 0,8, 98,5—99,5 (из водн. сп.), **IVз**, 0, —; **IIи**, (р-цию ведут со смесью компонентов), эф., 0°; **IIIи**, 0, **IVи**, 43; 109—110 (из сп.); **IIк**,— (без р-рителя), 180—190°; **IIIз**, 0,8, 98,5—99,5 (из водн. сп.), с **IIл** **I** не реагирует. При р-ции β-метил-β-бутиролактона с **II** (введение р-ра лактона в р-р **II**) образуется только $(CH_3)_2(OH)CH_2CONRR'$ (**V**) (даны амин, р-ритель, т-ра р-ции, R и R′ в полученном **V**, выход в %, т. пл. °С): **IIa**, C_6H_6, 85°; C_6H_5; H, 28; 101—102 (из этилацетата) (в эфире выход незначителен); **IIб**; эф.; 5—10°; CH_3, H, 67, —, (т. кип. 130/3 *мм*); **IIв** — (без р-рителя), 50—55°; C_2H_5, C_2H_5, 67,7 (в C_6H_6 выход 5,8%).— (т. кип. 91°/2 *мм*); **IIк**, C_6H_6 5—10°; NH_2, H, 41,5, 101—102 (из сп.); **IIи**; C_6H_6, 5—10°; C_6H_6NH, H, 67, 131—132 (из сп.). Л. Яновская

22956. Восстановление ароматических нитросоединений кремнием. Мейер, Бёлер (Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit Silicium. Meier Richard, Böhler Franz), Chem. Ber., 1956, **89**, № 10, 2301—2305 (нем.)

Элементарный Si в 2—6 н. щелочи почти такой же сильный восстановитель нитросоединений, как Zn; конечными продуктами р-ции являются гидразосоединения, но иногда образуются и незначительные кол-ва аминов. Этим путем из $C_6H_5NO_2$ получены (здесь и далее указаны выход в %): азобензол, 93, и анилин, 3; из *o*-$NO_2C_6H_4OH$ (**I**) — *o*-$NH_2C_6H_4OH$ (**II**), 53,2, 3-аминофеноксазон-2 (**III**), 14, и трифендиоксазин (**IV**), 12; из *м*-$NO_2C_6H_4OH$ — *м*, *м*′-диоксиазобензол, 41,6; *м,м*′-диоксиазоксибензол, 40,2, дибензоат, т. пл. 175° (из CH_3COOH) и *м*-$NH_2C_6H_4OH$, 7,5; из *o*-$NO_2C_6H_4COOH$ — *o*-$NH_2C_6H_4COOH$, 27,5 и *o,o*′-азо- и *o,o*′-азо-ксибензойные к-ты, выделенные в виде диметиловых эфиров (ДМЭ), 12,3, т. пл. 101° (из CH_3OH) и 27,8, т. пл. 116° (из CH_3OH) соответственно; из *n*-$NO_2C_6H_4COOH$ — *n*-$NH_2C_6H_4COOH$, 5,5 *n,n*′-азо и *n,n*′-азоксибензойные к-ты, также в виде ДМЭ, 17,8, т. пл. 240° (из CH_3COOH) и 41, т. пл. 202° (из CH_3COOH); при восстановлении *o*-нитроанизола 5 молями Si получены *o*-анизидин, 2,5 *o,o*′-азоанизол, 15,8, и *o,o*′-азоксианизол, 63,3; с двойным кол-вом Si образуется с 94%-ным выходом *o,o*′-диметоксигидразобензол; *м*-$C_6H_4(NA_2)_2$ в аналогичных условиях в значительной части превращается в аморфное в-во, вероятно, продукт полимеризации образующихся аминов, а α-нафтол частично осмоляется. При восстановлении α-нитронафталина (**V**) ферросилицием (**VI**) выделены 1,1′-азо-(**VII**) и 1,1′-азокси-(**VIII**)-нафталины. К кипящей смеси 100 *г* NaOH в 0,2 *л* воды и 16,6 *г* **I** в 0,1 *л* CH_3OH постепенно добавляют 15 *г* порошка Si, нейтрализуют

HCl, приливают CH_3COOH до pH 6, осадок извлекают спиртом, затем эфиром, фильтрат обрабатывают эфиром, продукт из объединенных эфирных вытяжек растворяют в CH_3COOH, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают **III**, т. пл. 249—250°; ацетат т. пл. 282—284° (из сп.); бензоат т. пл. 262—264° (из CH_3COOH), **IV** и **II**. К смеси 100 *г* NaOH в 0,2 *л* воды и 15 *г* **V** в 0,1 *л* спирта добавляют 15 *г* **VI** (3,7% Fe, 92,3% Si), по окончании р-ции фильтрат извлекают смесью C_6H_6-C_2H_5OH, кипятят с C_6H_6, горячий р-р хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают **VII**, выход 2,5%, т. пл. 189° (из CH_3COOH), и **VIII**, выход 3,1%, т. пл. 125—126° (из сп.). Д. Витковский

22957. Хлористый п-фенилазобензоил как реактив для идентификации и хроматографического разделения неокрашенных соединений. II. Амины. Вулфолк, Робертс (*p*-Phenylazobenzoyl chloride for identification and chromatographic separation of colorless compounds. II. Amines. Woolfolk E. O., Roberts E. H.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 436—438 (англ.)

$C_6H_5N:NC_6H_4COCl$ (**I**) образует с аминами окрашенные в красный цвет производные общей ф-лы $C_6H_5N:NC_6H_4CONHR$ или $C_6H_5N:NS_6H_4CONR_2$. В аминофенолах ацилируется только аминогруппа с образованием амидов, растворимых в щелочах. **I** реагирует с аминами быстрее, чем с водой, поэтому можно проводить р-цию в водн. р-рах. Смесь ~ 0,1 *г* **I**, избыток амина и несколько *мл* пиридина (или ~ 0,1 *г* **I** и 10 *мл* водн. р-ра амина) слабо кипятят 1 час и выливают в смесь льда и 10%-ного Na_2CO_3, амиды очищают хроматографированием их р-ров в C_6H_6 или технич. гексане на Al_2O_3 и перекристаллизацией из 50—75%-ного спирта. Получены следующие амиды (перечисляются исходный амин, выход в %, т. пл. в °С (испр.)): $C_3H_5NH_2$, 32, 130,0—131,0; $C_5H_{11}NH_2$, 60, 134,5—135,5; *изо*-$C_5H_{11}NH_2$, 54, 120,0—121,0; $C_6H_5CH_2H_2$, 50, 194,0—194,5; $C_4H_9NH_2$, 80, 143,0—145,5; *изо*-$C_4H_9NH_2$, 73, 148,5—149,5; *трет*-$C_4H_9NH_2$, 69, 195,0—196,5; циклогексидамин, 70, 228,0—229,0; $C_2H_5NH_2$, 59, 161,5—162,0; $C_7H_{15}NH_2$, 71, 139,5—140,0; CH_3NH_2, 77, 149,0—150,0; $C_3H_7NH_2$, 49, 152,5—154,0; *изо*-$C_3H_7NH_2$, 49, 193,5—194,0; *о*-$OHC_6H_4NH_2$, 45, 188,0—189,0; *м*-$OHC_6H_4NH_2$, 50, 234,0—235,0; *п*-$OHC_6H_4NH_2$, 42, 274,5—275,5; $C_6H_5NH_2$, 49, 214,5—216,0; *м*-$BrC_6H_4NH_2$, 45, 181,5—183,0; *п*-$BrC_6H_4NH_2$, 69, 253,0—254,0; *о*-$ClC_6H_4NH_2$, 78, 165,5—166,5; *п*-$ClC_6H_4NH_2$, 48, 245,0—246,0; 2,6-$(C_2H_5)_2C_6H_3NH_2$, 36, 233,0—234,0; *о*-$C_2H_5OC_6H_4NH_2$, 37, 116,0—116,5; *м*-$C_2H_5OC_6H_4NH_2$, 39, 160,5—162,0; *п*-$C_2H_5OC_6H_4NH_2$, 49, 220,0—221,0; *о*-$CH_3OC_6H_4NH_2$, 85, 116,5—117,5; *п*-$CH_3OC_6H_4NH_2$, 64, 225,0—226,5; 1-$C_{10}H_7NH_2$, 61, 198,0—199,0; 2-$C_{10}H_7NH_2$, 57, 222,0—224,5; *о*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 52, 175,5—177,0; *м*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 42, 168,5—170,0; *п*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 62, 212,0—213,5; $C_4H_9NHC_6H_5$, 45, 105,0—106,0; $C_2H_5NCH_6H_5$, 39, 71,0—71,5; *изо*-$C_5H_{11}NHC_6H_5$, 37, 116,0—116,5; $CH_3NHC_6H_5$, 77, 113,0—114,0; морфолин, 72, 124,0—124,5; пиперидин, 78, 104,5—105,5. Модельные двойные и тройные смеси амидов в виде р-ров в C_6H_6 хроматографировались на Al_2O_3 с проявлением 1—5%-ным р-ром $CH_3COOC_2H_5$ в C_6H_6. Наблюдались 3 случая: а) полное разделение зон, напр., $C_6H_5NH_2$—*о*-$CH_3OC_6H_4NH_2$, морфолин — пиперидин; б) образование непрерывной полосы, напр., *п*-$C_7H_7NH_2$—*о*-$C_7H_7NH_2$; в) отсутствие разделения, напр., *м*-$CH_3C_6H_4NH_2$ — *п*-$CH_3C_6H_4NH_2$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 29401. А. Сергеев

22958. N-Оксиарилуретаны. Замещенные гидроксамовые кислоты, образующие устойчивые производные с фосфорилирующими и сульфирующими реагентами. Стейнберг, Болджер (N-hydroxy aryl carbamates. A class of hydroxamic acids which form stable phosphorylated and sulfated derivatives. Steinberg G. M., Bolger James), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 660—662 (англ.)

N-оксифенилуретан (**I**) образует со следующими фосфорилирующими реагентами (**II**) $CH_3P(O)(OC_3H_7$-изо$)F$ (**IIа**), диизопропилфторфосфат (**IIб**), диизопропилхлорфосфат (**IIв**), тетраизопропилпиро-(**IIг**) или тетраэтилпиро-(**IIд**) фосфатами) или с *п*-толуолсульфохлоридом (**III**) устойчивые, кристаллизующие производные (**IVа-д**) и (**V**), не подвергающиеся, в отличие от аналогичных производных гидроксамовой к-ты, перегруппировке Лоссена; **IVа-д** и **V** могут служить для идентификации **II** или **III**. Аналогичное производное, т. пл. 145—146° (из хлф.-лигр.) образует с **IIа** *N*-окси-*п*-крезилуретан. К р-ру 6,5 ммоля **I** в 50 *мл* воды, доведенному до pH 8, добавляют 4,5 ммоля **IIа-д** или **III**, поддерживая pH среды добавлением 0,2 н. р-ра NaOH; после прекращения изменения pH р-р подкисляют до pH 3 и отделяют или извлекают $CHCl_3$ **IV** (указаны выход в % и т. пл. в °С): **IVа**, 70, 137—139 (из CH_2Cl_2); **IVб**, 51, 122—124 (из хлф.-лигр.); **IVв**. 14, 122—124 (из хлф.-лигр.); **IVг**, 23, 122—124 (из хлф.-лигр.); **IVд**, 8, 65—66 (из хлф.-петр. эф.), или **V**, 49, 110—111. К р-ру 19,6 ммоля **I** в 15 *мл* пиридина постепенно при 0° добавляют 16,5 ммоля **II**, смесь оставляют на 12 час. при 20°, выливают на лед, подкисляют и получают **IVв**, выход 57,5%. Д. Витковский

22959. Бензилтиомочевины. Часть I. Шах, Триведи, Триведи (Benzylthioureas. Part I. Shah J. H., Trivedi J. P., Trivedi J. J.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 6, 423—424 (англ.)

С целью изучения физиологич. активности синтезированы $RC_6H_4CH_2NHCSNHR'$ (**I**), где $R' = H$ (**Iа**), $R' = C_6H_5CH_2$ (**Iб**), $R' = \alpha$-$C_{10}H_7$ (**Iв**), $R' = \beta\, C_{10}H_7$ (**Iг**), взаимодействием $RC_6H_4CH_2N{=}C{=}S$ (**II**) (получены из соответствующих замещ. бенизиламинов (**III**)) с NH_3 или $R'NH_2$ (Kaye, Parris, J. Organ. Chem., 1951, 16, 1862) с колич. выходами. **III** получены по ранее описанному методу (Graymore, J. Chem. Soc., 1947, 1116). **II** синтезированы по известному методу (Синтезы органич. препаратов, М. Изд-во ин. лит., 1952, сб. III, 301) с выходом 50—70%. Приведены значения R, т. кип. в °С/*мм*, $n^{27}D$, d_4^{27} **II**, и т. пл. соответствующих **Iа-г**: *о*-Cl 138/6, 1,5788, 1,203, 126, 165, 157, 160; *м*-Cl, 140—145/6, 1,5784, 1,201, 133, 84, 124, 153, *п*-Cl, 130—133/4, 1,5698, 1,206, 141, 140, 143, 169; *о*-Br, 130—134/5, 1,6048, 1,403, 100, 100, 163, 161; *м*-Br, 147/5, 1,6384, 1,503, 151, 90, 129, 163; *п*-Br, 140—144/5—7, 1,6037, 1,381, 157, 139, 157, 173; *п*-J 167/3—4, 1,6088, 1,521, 162—164, 103, 166, 180; *м*-J, 162/3—4, 1,6170, 1,667, 151, —, 156, 172. **Iа**, где R' = *о*-, *м*- и *п*-Cl, *о*-, *м*- и *п*-Br, а также *п*-J обладают бактериостатич. активностью против *Staph. citrus*, *Staph. albus*, *Staph. aureus*, *Bacillus subtilis* и *Typhus*. Г. Крюкова

22960. Реакции 2-нитродифенилсульфида и родственных сульфонов при попытке их циклизации. Вивиан, Уотерман (Reactions of 2-nitrodiphenyl sulfide and related sulfones in attempted ring closure. Vivian Donald L., Waterman Henry C.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 8, 914—915 (англ.)

При нагревании 2-нитродифенилсульфида (**I**) с FeO вместо ожидаемого фенотиазина образуется 2,2'-*бис*-(фенилмеркапто)-азобензол (**II**). Восстановлением 2-нитро-, 4-хлор-2-нитро- и 5-хлор-2-нитродифенилсульфонов в аналогичных условиях получены (в скобках указана т. пл. в °С (из 50%-ного сп.) 2-амино-(122—124), 4-хлор-2-амино-(120—121) и 5-хлор-2-амино-(111—112) дифенилсульфоны. 0,6 *г* **I**, 0,8 *г* $(COO)_2Fe \cdot 2H_2O$ и 8 *г* Pb нагревают 25 мин. при 270—280°, возгоняют при 250°/2 *мм* и получают **II**, выход 0,4 *г*, т. пл. 188—189° (из абс. сп.). Д. Витковский

22961. Катализируемая основаниями реакция бензилмеркаптана с окисью стирола. Рондестведт (The base-catalyzed reaction of benzyl mercaptan with styrene oxide. Rondestvedt Christian S., Jr), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 8, 911—912 (англ.)

Окись стирола (I) реагирует с бензилмеркаптидом К, образуя 1-фенил-2-бензилмеркаптоэтанол (II), идентичный продукту восстановления фенацилбензилсульфида (т. пл. 86—87°; динитрофенилгидразон, т. пл. 168,9—169,7° (из CH_3COOH)) $LiAlH_4$ в эфире. К взвеси 0,2 моля КОН в 75 *мл* диоксана добавляют 0,2 моля $C_6H_5CH_2SH$, размешивают 30 мин., приливают по каплям (30 мин., 100°) 0,2 моля **I**, размешивают 2 часа при 20°, приливают воду и извлекают эфиром **II**, выход 48%, т. пл. 47—48° (из петр. эф.). Д. Витковский

22962. Реакции присоединения халконов. III. Некоторые основные кетосульфиды. Гилман, Фулхарт, Кейсон (Addition reactions of chalcones. III. Some basic ketosulfides. Gilman Henry, Fullhart Lawrence, Cason Louis F.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 7, 826—827 (англ.)

При взаимодействии хлоргидратов алкилмеркаптанов R″SH, содержащих $(C_2H_5)_2N$-группу (I) или ароматич. тиолов (II) с орто- или пара-замещ. халконами (III) в присутствии CH_3ONa или пиперидина, получены соответствующие кетосульфиды $RC_6H_4CH(SR'')$-$CH_2COC_6H_4R'$ (IV). Эквимолекулярные кол-ва **I** (или **II**) и **III** кипятят (8—30 час.) в абс. спирте, перекристаллизовывают из спирта и немедленно промывают $CH_3COOC_2H_5$ или петр. эфиром. Перечислены R, R′, R″ в **IV**, выход в %, т. пл. в °С: Н, Н, $(C_2H_5)_2NCH_2CH$, 92, 113—115; Н, Н, $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH_2$, —, 112—113; *п*-$(CH_3)_2N$, *п*-CH_3O, $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$, 88, 145—146; *п*-$(CH_3)_2N$, *п*-Cl, $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$, 71, 142—143; *п*-$(CH_3)_2N$, *п*-CH_3CONH, $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$, 87, 153—154; *о*-Cl, *п*-CH_3CONH, *п*-$CH_3C_6H_4$, 85, 148—149; *п*-CH_3O, *п*-CH_3CONH, *п*-$CH_3C_6H_4$ 91, 130—131. Сообщение II см. Gilman H., Cason L. F., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1074. Л. Влэдуц

22963. Поведение некоторых дисульфатов в присутствии кислот. Попытки синтеза фенилэтилдисульфида. Шмант, Лапинский (The behavior of some disulfides in the presence of acids. Attempted preparation of phenethyl disulfide. Samant H. Harry, Lapinski Ronaldt L.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 8, 847—848 (англ.)

$(C_6H_5S)_2$ и $(C_6H_5CH_2S)_2$ при действии H_2SO_4, а также BF_3 не претерпевают перегруппировки, аналогичной бензидиновой. При попытках синтезировать $(C_6H_5CH_2CH_2S)_2$ (I) окислением фенилэтилмеркаптана (II) действием NaOJ или H_2O_2 выделен 2-фенилэтилсульфинил-1-фенилэтанол (III). В подтверждение предлагаемой схемы образования **III** это в-во получено из **II** и стирола (IV) при доступе O_2 воздуха. При синтезе **I** по описанному методу (McMillan, King, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 4143) не удалось выделить чистого в-ва с постоянной т-рой кипения, из дистиллата при стоянии выделился осадок **III**, выход 5—10%, т. пл. 163—163,5° (из CH_3OH и петр. эф.). 50 *г* **II** обрабатывают р-ром 45,8 *г* J_2 в 150 *мл* воды и 15 *г* NaOH, после экстрагирования C_6H_6 выделен **III**, выход 5—10%. Через р-р **II** и **IV** (1 моль : 1 моль) в C_7H_{16} 23 часа пропускают ток воздуха, осаждается **III**. И. Леви

22964. Некоторые симметричные бифенолсульфоксиды. Корпикс, Медоу (Some symmetrical biphenolic sulfoxides. Korpics Charles J., Meadow J. R.), Trans. Kentucky Acad. Sci., 1955, **16**, № 3, 66—71 (англ.)

Симметричные бифенолсульфоксиды (I) получены: **А)** действием 0,11 моля $SOCl_2$ на 0,25 моля замещ. фенола в присутствии 0,11 моля $AlCl_3$ в CS_2 (0—5°); Б) окислением 0,01 моля бифенолсульфидов 0,03 моля 71,3%-ной гидроперекисью кумола в C_6H_6 (кипячение 3 часа). Получены по методам А и Б следующие **I** (перечисляются заместители в бензольном ядре, выход в % по методу А, т. пл. в °С): 4-OH, 3-CH_3, 67, 188—189 (из лед. CH_3COOH) (**Iа**); 2-CH_3, 4-OH, 72, 185—187 (из лед. CH_3COOH) (**Iб**); 2,5-$(CH_3)_2$, 4-OH, 90, 177—179 (из изопропанола) (**Iв**); 2-OH,4,5-$(CH_3)_2$, 82, 191—193(из CH_3OH) (**Iг**); 2-CH_3, 4-OH, 5-*изо*-C_3H_7, 84, 165—166 (из сп.) (**Iд**); 2-CH_3, 4-OH, 5-*трет*-C_4H_9, 70, 180—181 (из изопропанола) (**Iе**); 2-C_6H_5, 4-OH, 88, 197—199 (из CH_3OH) (**Iж**). При действии 0,05 моля йодистого алкила и 0,05 моля NaOH на 0,01 моля **I** получены их диметиловые и диэтиловые эфиры, очищ. перекристаллизацией из спирта (перечисляются исходный **I**, т. пл. продукта р-ции с CH_3J в °С, продукта р-ции с C_2H_5J в °С): **Iа**, 86—87, 97—98; **Iб**, 88—89, 105—106; **Iв**, 195—197, 170—172; **Iг**, 185—186, 146—147; **Iд**, 141—142, 125—127; **Iе**, 184—186, 162—163; **Iж**, 165—167, 127—128. Окислением 0,01 моля **I** 30%-ной H_2O_2 (0,03 моля) в лед. CH_3COOH (кипячение 4 часа) получены сульфоны (перечисляются исходный **I**, т. пл. сульфона в °С): **Iа**, 270—271 (из разб. CH_3OH); **Iб**, 205—206 (из CH_3OH); **Iв**, 256—257 (из CH_3OH); **Iг**, 242—243 (из ацетона + CH_3OH); **Iд**, 218—220 (из разб. CH_3OH); **Iе**, 250—251 (из разб. CH_3OH); **Iж**, 247—248 (из разб. CH_3OH + бзл.). Восстановлением **I** Zn-пылью в лед. CH_3COOH (кипячение 4 часа), а также описанным способом (см. РЖХим, 1956, 16036) из 0,5 моля фенола в CCl_4 и 0,25 моля SCl_2 в CS_2 (—15 до —20°, 2 часа) получены следующие сульфиды (перечисляются соответствующий **I**, т. пл. сульфида в °С): **Iа**, 107—108 (из бзл.); **Iб**, 143—145; **Iв**, 188—189; **Iг**, 162—163; **Iд**, 153—154; **Iе**, 161—162. А. Сергеев

22965. Опыты получения бензил- и *п*-нитробензилсульфенхлоридов. Баганц, Кеслер (Versuche zur Darstellung von Benzyl- und *p*-Nitrobenzylschwefelchloriden. Baganz Horst, Keßler Hellmuth), Chem. Ber., 1955, 88, № 12, 1995—1997 (нем.)

При действии избытка Cl_2 на *п,п′*-динитродибензилдисульфид (I) образуется не соответствующий сульфенхлорид, а *п*-$NO_2C_6H_4CSCl$, выделенный в виде диметиламида (II) или диэтиламида (III). В присутствии спиртов р-ция протекает с образованием *п*-нитробензилсульфохлорида (IV). Из дибензилдисульфида и Cl_2 не получено производных тиокислоты, но в присутствии спирта также образует сульфохлорид. Во взвесь 13,5 *г* **I** в 150 *мл* CCl_4 пропускали Cl_2 до полного растворения; через 1 час р-ритель удален в вакууме, к остатку прибавлено 25 *мл* эфира и при 0° — р-р 10 *мл* $(CH_3)_2NH$ в 100 *мл* эфира; из осадка выделен **II**, выход 35%, т. пл. 145,5—146,5° (из ацетона). Аналогично получен **III**, выход 33%, т. пл. 131—132° (из ацетона). При восстановлении **III** $TiCl_3$ образуется *п*-$NH_2C_6H_4C(=S)N(C_2H_5)_2$, выход 41%, т. пл. 127—128° (из сп.). Из **III** в CH_3OH и р-ра $KMnO_4$ получен *п*-$NO_2C_6H_4CON(C_2H_5)_2$, выход 60%, т. пл. 64—66° (из петр. эф.). Через взвесь 13,5 *г* **I** в 10 *мл* C_3H_7OH и 70 *мл* CCl_4 пропускали Cl_2, причем отгонялся C_3H_7Cl; выделено 45% **IV**, т. пл. 92,5—93,5° (из CCl_4); этиламид, т. пл. 114—115° (из бзл.). Приведены соображения о механизме р-ций. А. Берлин

22966. Производные сульфеновых кислот. XXII. Исследование эфиров сульфеновых кислот (тиоперекисей). Часть 2. Гудман, Хараш (Derivatives of sulfenic acids. XXII. Studies of sulfenate esters (thioperoxides). Part 2. Goodman Leon, Kharasch Norman), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6541—6546 (англ.)

Изучена при помощи ИК-спектроскопии кинетика р-ции ArSCl (I) (здесь и далее Ar = 2,4-динитрофенил)

со спиртами, протекающей с образованием ArSOR (II) и HCl и катализируемой пиридином (III). Предположительный промежуточный продукт р-ции — $C_5H_5\overset{+}{N}(SAr)Cl^-$ не удалось выделить. В случае II (R=CH_3) (IIa) обратимость р-ции доказана получением I при действии HCl (газа) на II в $ClCH_2CH_2Cl$ в присутствии CH_3OH. При отсутствии катализаторов (III, $(C_2H_5)_3N$, хинолин или акридин) и избытке спирта через $\sim$20 мин. устанавливается равновесие ($K = \sim 5 \cdot 10^{-3}$ при 28°), соответствующее р-ции на $\sim$ 20% в сторону IIa. При добавке 1,3 моля III на 1 моль I р-ция сразу доходит до конца. При замене III пространственно затрудненным N,N-диметилмезидином (IV) происходит медленная р-ция I порядка по отношению к I, зависящая от конц-ии IV; это указывает на то, что IV, в отличие от III, влияет на р-цию, связывая HCl. Синтезирован ряд II (*R*=аллил (IIб); R=циннамил (IIв); R=$HOCH_2CH_2$ (IIг); R=$C_6H_5CH(CH_3)OH$ (IIд); R=2-метилбутин-3-ол-2 (IIе); R=бензгидрил (IIж), а также ArSOROSAr (R=CH_2CH_2 (IIи); R=$(CH_3)_2CC(CH_3)_2$ (IIк) в присутствии III; побочный продукт р-ции — ArSSAr (V). Трифенилкарбинол в отсутствие III не реагирует с I; при избытке III выделен V, выход 76,8%, и соль III с 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3SO_3H$ без признаков образования II. При получении IIб дополнительно выделены маслообразный аддукт (1 : 1), выход 44,5% и 21,2% V; аналогично наряду с IIв выделено 24,4% аддукта и 28,1% V. Образование V при синтезе II объясняется р-цией между спиртами и HCl с выделением воды. Ниже перечислены выходы в % и т. пл. в °С полученных II: IIб, 14, 86—87; IIв, 35, 120—123 (разл.) (при отсутствии III образуется колич. аддукт 1 : 1); IIг (в р-цию введен большой избыток гликоля), 75, 113,5—114 (побочно образуется IIи); IIд, 93, 95—96; IIе, + 80, 96—97; IIж, 29, 87,5—89,5 и 96—97 (2 формы); IIи, 91, 170—171,5 (разл.); IIк, 33, 133,5—135 (разл.) (побочно выделено 33% V). IIa, IIб и IIж получены также при применении IV вместо III. Колич. определение IIa в реакционной смеси основано на $\lambda_{макс}$ 14,25 μ в ИК-спектре; для обрыва р-ции вводится циклогексан, быстро реагирующий с I. Сообщение XXI см. РЖХим, 1956, 19236. Я. Комиссаров

22967. Получение, свойства и алкилирование *п*-толуолсульфамидов. Кламан, Берч (Notiz über Darstellung, Eigenschaften und Alkylierung von *p*-Toluolsulfonamiden. Klamann Dieter, Bertsch Helmuth), Chem. Ber., 1956, **89**, № 8, 2007—2012 (нем.)

Синтезирован с хорошими выходами ряд *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NRR'$ (I) действием *п*-толуолсульфохлорида (II) на р-р амина в ацетоне при добавлении водн. р-ра NaOH или KOH (способ А). В других случаях, вместо ацетона и NaOH, применялся α-пиколин (способ Б). Получены следующие I (перечислены исходный амин, кол-во амина в молях, кол-во II в молях, способ синтеза, выход в %, т. пл. в °С и в скобках р-ритель): *п*-хлоранилин (III), 0,05, 0,055, А, 77,8, 95—96; *п*-анизидин (IV), 0,05, 0,055, А, 78,4, 114; N-этил-*п*-толуидин, 0,05, 0,055, А, 96,5, 70,5—71; карбазол, 0,1, 0,175, А, 36, 132—133 (сп.); пиперазин, 0,058, 0,128, А, 48,5 (N,N'-*бис*-*п*-толуолсульфамид), 296—298 (диметилформамид); пиперидин, 0,05, 0,055, А, 97, 103; дициклогексиламин, 0,1, 0,5, А, 20, 119—119.5 (водн. сп.), пирролидин, 0,1, 0,11, Б, 91,8, 121,5—123 (сп.); α-аминопиридин, 0,16, 0,16, Б, 80,2, 215—216; морфолин, 0,1, 0,11, Б, 93,7, 148; индолин, 0,042, 0,046, Б, 81,5, 100,5—101,0 (сп.); *п*-нитранилин, 0,05, 0,055, Б, 93,5, 193. В случае III выделен также N,N-*бис*-(*п*-толуолсульфонил)-*п*-хлоранилин, выход 8,25%, т. пл. 219—220,5° (из сп.-ацетона), а в случае IV — N,N-*бис*-(*п*-толуолсульфонил)-*п*-анилизин, выход 12,5%, т. пл. 160—161°. По способу Б выход соответствующих I из III 87,7%, из IV — 89,8%. Из I (R' = H) и *п*-$CH_3C_6H_4SO_2OC_2H_5$ (V) в присутствии щелочи в водн. или водн.-спирт. р-ре (2—3 часа, кипячение) получены следующие *п*-$CH_3C_6H_4SO_2N(C_2H_5)R$ (перечислены R, кол-во I в молях, кол-во V в молях, выход в %, т. пл. °С (из сп.)): β-$C_{10}H_7$, 0,25, 0,275, 71,3, 130—130,5; *п*-$CH_3C_6H_4$, 0,45, 0,475, 89,5, 70,5—71; *п*-ClC_6H_4, 0,037, 0,037, 90,5, 103,5—104; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 0,037, 0,037, 88,5, 96,5—97; *п*-$NO_2C_6H_4$, 0,021, 0,042, 82,3, 107; C_6H_{11}, 0,2, 0,22, 10, 104—104,5. А. Берлин

22968. Получение диазосоставляющих с сульфонэфирными междуядерными связями. Беркман Я. П., Лукавская Л. Е., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, вып. 22, 95—101

Разработан метод синтеза соединений общей ф-лы *п*-$HO_3SC_6H_4O(O_2SC_6H_4O)_n$-$O_2SC_6H_4R$-*м* (I) (заместители в группировке в скобках в пара-положении). I (R=NH_2) дают при обычной обработке диазосоединения, растворимость которых понижается с увеличением *n*, способные сочетаться с различными азосоставляющими. К смеси 1 моля *п*-$NaO_3SC_6H_4ONa$ (II) в 500 *мл* воды и 60 *г* мела добавляют при 50—55° 1 моль *м*-$NO_2C_6H_4SO_2Cl$, через 2—3 часа (95—100°) выделяют I (*n*=0, R=NO_2) (Ia), выход 93%. 0,5 моля Са-соли Ia растирают с 1,5 моля PCl_5, добавляют 2,5 моля $POCl_3$, кипятят 1 час, охлаждают, выливают на лед, получают хлорангидрит (ХА) Ia, выход 76%, т. пл. 126—128° (из бзл.). Аналогично получают: из 0,265 моля II в 100 *мл* воды и 0,265 моля ХА Ia в 200 *мл* пиридина — I (*n*=1, R=NO_2) (Iб), выход 85%; ХА, выход 71%, т. пл. 110—112° (из бзл.). Из 0,00375 моля II в 50 *мл* воды и 0,9375 моля ХА Iб в 100 *мл* пиридина получен I (*n*=2, R=NO_2) (Iв), выход 68%. Ia, б или в в водн. р-ре восстанавливают (нагревание до 90—95° в токе CO_2 3 часа с HCl (к-той) (6 молей на 1 моль I) и водн. р-ром $SnCl_2$ (3 моля на 1 моль I), получают I (R=NH_2), *n* и выход в % соответственно: 0, 76,5; 1, 73; 2, 75. Т. Амбруш

22969. Окисление метилсульфонил- и фенилсульфонилазобензолов (сравнение с окислением диарилдисульфидов). Леандри, Ризалити (Ossidazione dei metilsolfonil e fenil-solfonil-azo-benzoli (Confronto con l'ossidazione dei diaril-disolfuri). Leandri Giuseppe, Risaliti Amerigo), Ann. chimica, 1956, 46, № 4, 296—306 (итал.)

При окислении $RC_6H_4N{=}NC_6H_5$ (I) (R = *о*-, *м*-, *п*-CH_3SO_2 (Ia — в), R = *о*-, *м*-, *п*-$C_6H_5SO_2$ (Iг — е) надуксусной к-той из Ia — г, Ie образуются исключительно α-азоксипроизводные (затрагивается N, более удаленный от заместителя); из Iд образуется смесь α и β-изомеров. Строение азоксисоединений доказано встречным синтезом (см. РЖХим, 1956, 50704). На основании сопоставления этих результатов с полученными ранее (РЖХим, 1955, 3729, 45865; 1957, 870) сделан вывод, что в соединениях общей ф-лы $RC_6H_4XC_6H_5$ (R=NO_2, CH_3SO_2, $C_6H_5SO_2$; X=—S—S—, —N=N—) R индуктивно защищает X от окисления. Лишь в случаях R=*м*-NO_2 или *м*-$C_6H_5SO_2$ и X=—N=N— накладывается таутомерное влияние. $CH_3SO_2C_6H_4N{=}N(O)C_6H_5$ (II) (*о*-изомер) получен: а) окислением Ia 30%-ной H_2O_2 в лед. CH_3COOH ($\sim$100°, 5 час.), выход 60%, т. пл. 121—122° (из сп.); б) *о*-ацетаминоазобензол окислен H_2O_2 в лед. CH_3COOH в α-*о*-ацетаминоазоксибензол (III) ($\sim$100°, 3 часа), т. пл. 158° (из сп.); омылением III 20%-ной HCl получен α-*о*-аминоазоксибензол (IV), т. пл. 98—99° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 214° (разл.); из IV р-цией Лейкарта с последующим метилированием $(CH_3)_2SO_4$ ($\sim$20°, 1 час) и окислением H_2O_2 в лед. CH_3COOH (100°, 2 часа) синтезирован II (*о*-изомер). Аналогично 2 путями получен *п*-изомер II, выход при окислении Iв 95%, т. пл. 134° (из сп.). Окислением Iб

получен *м*-изомер **II**; выход 95%, т. пл. 138—140°. $C_6H_5SO_2C_6H_4N{=}N(O)C_6H_5$ (**V**) (*о*-изомер) получен из 1г аналогично **Iа — в**, выход 95%, т. пл. 150—151° и синтетически из **IV** р-цией Циглера с C_6H_5SH с последующим окислением H_2O_2 в CH_3COOH (~100°, 2 часа). Окисление **Iд** приводит к смеси азоксипроизводных, разделяемой растворением *м*-$C_6H_5SO_2C_6H_4N$-(O)=NC_6H_5 (**VI**) холодным ацетоном. **V** (*м*-изомер), т. пл. 145° (из сп.); **VI**, т. пл. 127—128° (из сп.). **V** (*п*-изомер) получен 2 путями аналогично *о*-изомеру, выход при окислении 97%, т. пл. 195—196° (из ксилола). А. Сергеев

22970. Стереохимические отношения при замещении в ароматическом ряду. Часть II. Производные *трет*-**бутилбензола. Белл, Вильсон** (Stereochemical aspects of aromatic substitution. Part II. Derivatives of *tert*-butylbenzene. Bell F., Wilson R. D.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2340—2345 (англ.)

При бромировании производных *трет*-бутилбензола в орто-положения к C_4H_9-группе вступает только 1 атом Br. Из *м*-RC_6H_4NHR' (**I**) (здесь и далее R = *трет*-C_4H_9 R' = *п*-$CH_3C_6H_4SO_2$) получен 2-бром-**I** (**II**) (в параположении к R) и 2,4-дибром-**I** (**III**). Из *м*-$RC_6H_4NH_2$ (**IV**) получены 2-Br-5-$RC_6H_3NHCOCH_3$ (**V**) и 2,4-Br_2-5-$RC_6H_2NHCOCH_3$ (**VI**). Из 2,5-$R_2C_6H_3NHR'$ (**VII**) образуется 4(?)-бром-**VII** (**VIII**). Аналогично, из 2,5-$R_2C_6H_3NH_2$ (**IX**) получен 4(?)-бром-**IX** (**X**). Действием HNO_3 **VIII** превращен с замещением алкильной группы на NO_2 в 2-NO_2-4-Br-5-RC_6H_2NHR' (**XI**), который получен также из 2-NO_2-5-RC_6H_3NHR' (**XII**). Так же при нитровании **VII** образовался 2,4$(NO_2)_2$-5-RC_6H_2NHR' (**XIII**). 2,4-R_2-5-$CH_3C_6H_2OH$ (**XIV**) при нитровании дал 2,4-динитро-3-метил-4,6-ди-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-он (**XV**), 2,4-$(NO_2)_2$-3-CH_3-6-RC_6HOH (**XVI**) и 2,4,6-тринитро-3-метилфенол (**XVII**). Аналогично, из 2,6-R_2-4-$CH_3C_6H_2OH$ (**XVIII**) образуется 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-4-нитроциклогексадиен-2,5-он (**XIX**). Напротив, при действии HNO_3 на 2,4-R_2-5-$CH_3C_6H_2OCH_3$ (**XX**), кроме 2,4-$(NO_2)_2$-3-CH_3-6-$RC_6H_2OCH_3$ (**XXI**), выделен 2-NO_2-3-CH_3-4,6-$R_2C_6HOCH_3$ (**XXII**), восстановленный в 2-CH_3O-3,5-R_2-6-$CH_3C_6HNH_2$ (**XXIII**). При бромировании 4-*трет*-бутилпирокатехина (**XXIV**) образуется 3-бром-5-*трет*-бутилпирокатехин (**XXV**), из которого действием HNO_3 получен 3-бром-5-*трет*-бутил-*о*-бензохинон (**XXVI**). При действии 2 молей Br_2 в $CHCl_3$ на *м*-$CH_3C_6H_4NHR'$ (**XXVII**) получен 2,4-Br_2-5-$CH_3C_6H_2NHR'$, т. пл. 152° (из сп.), который растворением в H_2SO_4 превращен в 2,4-дибром-5-метиланилин, т. пл. 75° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 172° (из CH_3COOH). При р-ции **XXVII** с 3 молями N-бромсукцинимида (**XXVIII**) в пиридине образуется 2,4,6-Br_3-3-CH_3C_6HNHR', т. пл. 171° (из CH_3COOH), превращенный в 2,4,6-трибром-*м*-толуидин, т. пл. 102°; ацетильное производное, т. пл. 208°. Из 11,8 *г* *м*-$CH_3C_6H_4NHR''$ (**XXIX**) (R'' — здесь и далее $C_6H_5SO_2$) и 8 *г* SO_2Cl_2 получено 8 *г* 3-CH_3-4-ClC_6H_3NHR'', т. пл. 129—130° (из сп.), который действием Br_2 в $CHCl_3$ превращен в 2-Br-4-Cl-5-$CH_3C_6H_2NHR''$, т. пл. 121—123° (из хлф.), и 2-Br-3-CH_3-4-ClC_6H_2NHR'', т. пл. 128—129° (из хлф.). Оба эти в-ва при р-ции с **XXVIII** превращаются в 2,6-Br_2-3-CH_3-4-ClC_6HNHR'', т. пл. 189—191° (из CH_3COOH). Из **XXIX** и SO_2Cl_2 получен 2,4-Cl_2-3-$CH_3C_6H_2NHR''$, т. пл. 114° (из сп.), который при действии **XXVIII** превращен в 2,4-Cl_2-3-CH_3-6-BrC_6HNHR'', т. пл. 177—178° (из хлф.). При действии Br_2 в $CHCl_3$ на **XXIX** получен 3-CH-4-BrC_6H_3NHR'', т. пл. 129—130° (из CH_3COOH). В тех же условиях из **I**, т. пл. 118° (из сп.), и 1 моля Br_2 образуется **II**, т. пл. 131° (из сп.), который действием **XXVIII** в пиридине превращен в **III**, т. пл. 151° (из CH_3COOH). Из **IV** точно так же после обработки $(CH_3CO)_2O$ получены **V**, т. пл. 127° (из сп.) и **VI**, т. пл. 143° (из сп.), но **VII**, т. пл. 164° (из CH_3COOH), дал только **VIII**, т. пл. 179° (из CH_3COOH), а **IX—X**, т. пл. 90° (из сп.). К р-ру 0,6 *г* **VIII** в 3 *мл* CH_3COOH прибавлено 0,5 *мл* дымящей HNO_3 в 1 *мл* CH_3COOH; образовался **XI**, т. пл. 131° (из CH_3COOH). При нитровании **I** получен **XII**, т. пл. 103° (из сп.), который при обработке **XXVIII** дал **XI**. Из **II** при действии HNO_3 получен 2-Br-4(?)-NO_2-5-RC_6H_3NHR, т. пл. 144° (из CH_3COOH). Аналогично **VII** превращен в **XIII**, т. пл. 142° (из CH_3COOH). К р-ру 20 *г* **XIV** в 100 *мл* CH_3COOH при 0° прибавлена смесь 20 *мл* дымящей HNO_3 и 50 *мл* CH_3COOH; выделен **XV**, т. пл. 91° (разл.), из фильтрата после выливания в воду образовался **XVI**, т. пл. 98° (из бзл.-петр. эф.), который обработкой HNO_3 превращен в **XVII**, т. пл. 109° (из сп.). При нитровании **XVIII** образуется **XIX**, т. пл. 98° (разл.; из петр. эф.). Из **XX** при нитровании выделен 2,6$(NO_2)_2$-3-CH_3-4-RC_6HOCH_3, т. пл. 113°, а в другом опыте — **XXI**, т. пл. 84°, и **XXII**, т. пл. 140° (из бзл.). 3*г* **XXII** в 30 *мл* 66%-ного спирта, содержащего 1 *мл* конц. HCl, обработано 3 *г* Fe-порошка (23 часа, кипячение); выделен **XXIII**, т. пл. 110° (из сп.); *п*-толуолсульфонильное производное, т. пл. 183° (из CH_3COOH). При действии Br_2 в $CHCl_3$ на **XXIV** (т. пл. 56—57°) образуется **XXV**, выход 78%, т. пл. 86°. Из **XXV** действием дымящей HNO_3 в CH_3COOH получен **XXVI**, т. пл. 98—100° (из петр. эф.); хиноксалиновое производное (с *о*-фенилендиамином), т. пл. 122° (из сп.). При попытке получения *п*-$RC_6H_4NH_2$ из *п*-RC_6H_4COOH по Курциусу выделены $OC(NHC_6H_4R$-*п*$)_2$, т. пл. 292° (разл.; из целлосольва), и *п,п'*-ди-*трет*-бутилбензанилид, т. пл. 158° (из сп.). Часть I см. РЖХим, 1957, 15338. А. Берлин

22971. Хлорметилирование индана. Дев (Chloromethylation of indane. Dev Sukh), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 7, 403—413 (англ.)

При хлорметилировании индана (**I**) нагреванием с параформальдегидом, лед. CH_3COOH, H_3PO_4 и конц. HCl (16 час., 60°) образуется смесь 4-хлорметил-**I** и 5-хлорметил-**I**, которая каталитич. гидрированием (Pd/C) превращена в смесь 4-метил-**I** (**II**) и 5-метил-**I** (**III**). По УФ-спектру и показателю преломления этой смеси она состоит из ~25% **II** и ~75% **III**. Чистый **II** синтезирован, исходя из *о*-метилбензилбромида (**IV**) через β-*о*-толилпропионовую к-ту (**V**) и 4-метилинданон-**I** (**VI**). Чистый **III** получен из 5-ацетил-**I** (**VII**) через инданкарбоновую-5 к-ту (**VIII**), 5-инданилкарбинол (**IX**) и 5-бромметил-**I** (**X**). Сопоставлены данные о направлении хлорметилирования **I**, тетралина и бензсуберана с учетом пространственных факторов. К смеси 0,5 моля *о*-ксилола, 200 *мл* CCl_4 и 0,5 *г* $(C_6H_5COO)_2$ (**XI**) за 1,5 часа прибавлены трижды 0,167 моля N-бромсукцинимида и 0,5 *г* **XI**, каждый раз с нагреванием до кипения, после чего смесь кипятили 3 часа; выделено 68,1% **IV**, т. кип. 102°/15 *мм*, $n^{27}D$ 1,5730, и 10% *о*-оксилилдибромида, т. кип. 128—130°/4,5 *мм*, т. пл. 90—93°. При кипячении (9 час.) **IV** с CH_3COONa в лед. CH_3COOH и последующем нагревании со спиртом, содержащим сульфосалициловую к-ту, образуется *о*-толилкарбинол (**XII**), т. кип. 134—138°/50 *мм*, т. пл. 37,9°. **XII** получен и при восстановлении *о*-$CH_3C_6H_4COOC_2H_5$ $LiAlH_4$; одновременно образуется, по-видимому, ди-*о*-метилбензиловый эфир, т. кип. 216—217°/50 *мм*, т. пл. 52—53° (из водн. ацетона). Смесь $NaCH(COOC_2H_5)_2$ (из 0,25 моля Na и 0,35 моля $CH_2(COOC_2H_5)_2$ и 200 *мл* толуола обработана 0,25 моля **IV** (0,5 часа, 20°, 2 часа, 100° и 12 час., кипячение); получен *о*-ксилилмалоновый эфир (**XIII**), выход 91%, т. кип. 130°/1 *мм*, $n^{28}D$ 1,4905. Из 0,2 моля **XIII**, 150 *мл* конц. HCl, 100 *мл* CH_3COOH и 25 *мл* воды (18 час., кипячение) получено 95% **V**, т. пл. 104° (из разб. CH_3COOH). Нагреванием с полифосфорной к-той **V** превращена в **VI**, выход 71,2%, т. пл. 99—100°; 2,4-ди-

нитрофенилгидразон, т. пл. 294° (разл.; из пиридина). Восстановлением **VI** по Клемменсену с последующим хроматографированием на Al_2O_3 получен **II**, выход 75,7%, т. кип. 112°/50 *мм*, 107,5°/40 *мм*, $n^{25}D$ 1,5336, $n^{30}D$ 1,5316, d_4^{30} 0,9467; кроме того, выделено желтое в-во $C_{20}H_{20}$, т. пл. 233—234°. К р-ру NaOBr (из 0,75 моля Br_2, 2,06 моля NaOH и 700 *мл* воды) прибавлен при 0° р-р 0,25 моля **VII** (т. кип. 144°/13 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 266—267° (разл.; из пиридина)) в 100 *мл* диоксана; после нагревания (0,5 часа до 40°, 1 час, 45° и 45 мин., 75—82°) получена **VIII**, выход 66,6%, т. пл. 183—184° (из водн. CH_3COOH); S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 174—174,5° (разл.; из сп.); этиловый эфир (**XIV**), т. кип. 156°/20 *мм*, $n^{24}D$ 1,5330, d_4^{24} 1,070; *n*-фенилфенациловый эфир, т. пл. 140—141° (из водн. диоксана). **VIII** также синтезирована из **VII** бромированием в присутствии $AlCl_3$, обработкой пиридином и затем NaOH. Аналогично **XII**, из **XIV** получен **IX**, выход 91,2%, т. пл. 73,5—74,5° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру 0,182 моля **IX** и 2 капель пиридина в 20 *мл* C_6H_6 и 50 *мл* $CHCl_3$ прибавлено 0.062 моля PBr_3 (20 час., 0°, 2 часа, 25° и 6 час., 60—70°); получен **X**, выход 91%, т. кип. 128°/7 *мм*, $n^{30}D$ 1,5900, d_4^{30} 1,376. Гидрированием с 5%-ным Pd/C **X** превращен в **III**, выход 92,3%, т. кип. 110°/50 *мм*, $n^{25}D$ 1,5300, $n^{30}D$ 1,5280, d_4^{30} 0,9386. Приведены кривые УФ-спектров **II** и **III**.

А. Берлин

22972. **О характерной окраске соединений типа бензиламина при цветной реакции с нингидрином. II. Строение желтого промежуточного вещества. Саваи, Такаги, Мангё, Энсака** (ニンヒドリン呈色反應におけるベンジルアミン型化合物の特異性について.第2報. 黄色中間體の構造. 澤井政信, 高木鋭一, 萬行光男, 遠坂勳), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 3, 259—261 (япон.)

После хроматографирования на бумаге в-в типа бензиламина их проявляют обработкой хроматограммы нингидрином (**I**), при этом бензиламины обнаруживаются в виде желтых пятен. Экстрагирование желтых участков спиртом дает р-ры с характерными $\lambda_{макс}$, при стоянии $\lambda_{макс}$ быстро сдвигается до 570 $m\mu$ ($\lambda_{макс}$ характерная для так называемого пурпурного Руемана (ПР)) (Ruhemann S., J. Chem. Soc., 1911, 99, 1486). С целью выяснения структуры этих промежуточных

CO
CHN=CHAr
CO
IX

желтых в-в проведена конденсация 2-аминоиндандиона-1,3 (**II**) с C_6H_5CHO (**III**) и *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (**IV**) и получены N-бензальаминоиндандион-1,3 (**V**) и N-*n*-диметиламинобензальаминоиндандион-1,3 (**VI**). Одновременно проведена конденсация $C_6H_5CHNH_2COOH$ (**VII**) с **I** и хроматографией на Al_2O_3 (р-ритель эф. + сп., 3 : 1) выделен **V**; конденсацией **I** с *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH_2NH_2$ (**VIII**) с последующей хроматографией на Al_2O_3 получен **VI**. Оба образца **V** или **VI** характеризуются одинаковыми т-рами плавления и УФ-спектрами и при стоянии в спирт. р-ре превращаются в ПР. На основании этих данных промежуточному желтому в-ву придано строение типа (**IX**), а механизм образования ПР при действии **I** на амины типа бензиламина или аминокислоты выражен схемой; $I + H_2NCH(COOH)R—CO_2(C_6H_4(CO)_2C{=}{=}\bar{N}CHR)H + \rightleftarrows C_6H_4(CO)_2C{-}N{=}CHR)H + \overrightarrow{H_2O}$ $II + RCHO \rightarrow \rightarrow$ ПР. Смешивают 0,75 *г* **II** в 10 *мл* спирта с 1 *мл* **III**, через 40 мин. получают **V**, выход 79%, т. пл. 192—193°; аналогично из **II** и **IV** получен **VI**, т. пл. 221—222° (разл.). 40 *мг* **VII** и 100 *мг* **I** нагревают несколько минут в 8 *мл* безводн. спирта, разбавляют 32 *мл* эфира, фильтруют, хроматографируют на кислом Al_2O_3, вымывают желтую зону, получают **V**. Аналогично из **I** и **VIII** получают **VI**.

Л. Яновская

22973. **Вещества с возможной фармакологической активностью. Часть IV. Арил- и алкилпроизводные 1-аминоиндана. Барлтроп, Ачесон, Филпотт, Мак-Фи, Хант** (Compounds of potential pharmacological interest. Part IV. Aryl and alkyl derivatives of 1-aminoindane. Barltrop J. A., Acheson R. M., Philpott P. G., MacPhee K. E., Hunt J. S.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2928—2940 (англ.)

В поисках новых фармакологич. активных в-в синтезирован ряд производных 1-аминоиндана, в том числе и 3,3-дизамещ., преимущественно исходя из инданонов-1 (**I**) через инданолы-1 (**II**) и 1-броминданы. К р-ру $(C_6H_5)_2CHCH(CH_3)COCl$ (из 9 *г* к-ты) в 100 *мл* C_6H_6 при 0° прибавлено за 30 мин. 6 *г* $AlCl_3$, через 12 час. выделено 7,1 *г* 2-метил-3-фенил-**I**, т. кип. 140—145°/1 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 183° (из сп.). Смесь 10 *г* *м*-метоксикоричной к-ты, 100 *мл* C_6H_6 и 20 *г* $AlCl_3$ кипятили 3,5 часа, получена β-метоксифенил-β-фенилпропионовая к-та (**III**) (мета-изомер), выход 71%, т. пл. 98—99° (из водн. CH_3COOH). При нагревании (2 часа, 100°) 120 *мл* H_3PO_4, 180 *г* P_2O_5 и 7,5 *г* **III** образуется 5-метокси-3-фенил-**I**, выход 66%, т. пл. 130° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 199—200° (из сп.). Аналогичной циклизацией пара-изомер **III** превращен в 3-*n*-метоксифенил-**I** (**IV**), выход 20%, т. кип. 150—155°/0,1 *мм*, т. пл. 73° (из водн. CH_3OH); оксим, т. пл. 166—167°; ДНФГ, т. пл. 182° (из сп.). Строение **II** доказано окислением щел. $KMnO_4$ в *o*-(*n*-$CH_3OC_6H_4$-CO)C_6H_4COOH. Из 1 моля пропиофенона (**V**), 1 моля $BrCH_2COOC_2H_5$ (**VI**) и 1 *экв* Zn-стружек в C_6H_6 в присутствии следов J_2 (8 час., кипячение) получен $C_6H_5C(C_2H_5)(OH)CH_2COOC_2H_5$ (**VII**), выход 73%, т. кип. 104°/0,5 *мм*, т. пл. 34—35° (из петр. эф.); к-та, т. пл. 120—121°. Дегидратацией P_2O_5 в C_6H_6 (3 часа, кипячение) **VII** превращен в $C_6H_5C(C_2H_5){=}CHCOOC_2H_5$ (**VIII**), выход 71%, т. кип. 95—105°/0,1 *мм*; к-та, т. пл. 95—96°. Из **VIII** в спирте гидрированием с Pt (из PtO_2) с последующим гидролизом получена β-фенилвалериановая к-та, выход 97,4%, циклизацией которой действием полифосфорной к-ты получен 3-этил-**I**, выход 91%, т. кип. 116°/10 *мм*; семикарбазон, т. пл. 189° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 197°. Аналогично **VIII**, из циклогексилфенилкетона и **VI** с последующей дегидратацией получен этиловый эфир (ЭЭ) β-циклогексил-β-фенилакриловой к-ты (**IX**), выход 59%, т. кип. 100°/0,2 *мм*; к-та, т. пл. 141—142° (из лигр.). При гидрировании **VII** в спирте над 2%-ным $Pd/SrCO_3$ образуется β-циклогексил-β-фенилпропионовая к-та, т. пл. 98°, из которой циклизацией с полифосфорной к-той получен 3-циклогексил-**I**, выход 81%, т. кип. 150°/0,8 *мм*, т. пл. 49° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 199—200°. Из ЭЭ α-метил-β-фенилкротоновой к-ты гидрированием в спирте (PtO_2, 16 час.) получен ЭЭ α-метил-β-фенилмасляной к-ты (**X** — к-та), т. кип. 128—/12 *мм*, из которого гидролизом получена **X**, т. пл. 152°. Из хлорангидрида **X** в C_6H_6 действием $AlCl_3$ получен 2,3-диметил-**I**, выход 88%, т. кип. 118—120°/10 *мм*; ДНФГ, т. пл. 179—180° (из сп.). Действием 20 *г* *Zn*-стружек на р-р 33,5 *г* **V** и 50 *г* $C_2H_5CHBrCOOC_2H_5$ в 400 *мл* C_6H_6 (10 час., кипячение) получено 20 *г* $C_6H_5C(C_2H_5)(OH)CH(C_2H_5)COOC_2H_5$, т. кип. 155—160°/10 *мм*, т. пл. 61—62° (из лигр.), который дегидратирован, как **VII**, в ЭЭ ненасыщ. к-ты (**XI**), т. кип. 144—150°/12 *мм*; к-та, т. кип. 132°/1 *мм*. Гидрированием **XI** превращен в $C_6H_5CH(C_2H_5)CH(C_2H_5)COOC_2H_5$ (**XII** — к-та), т. кип. 130—136°/12 *мм*, **XII**, т. кип. 120—125°/1 *мм*. Циклизацией **XII** выделен 2,3-диэтил-**I**, т. кип. 134—135°/12 *мм*; ДНФГ, т. пл. 161° (из сп.). **I** восстановлены $LiAlH_4$

(избыток 30—50%) в эфире (2 часа, кипячение); получены следующие **II** (перечислены заместители, выход в %, т. пл. в °C, в скобках р-ритель): 3-фенил, 95, 94,5—95 (водн. сп.); 3-метил-3-фенил, 45, 125, (сп.); 2-метил-3-фенил, 86, 123 (лигр.); 5-метокси-3-фенил, 85, 112 (водн. CH_3OH); 3-*п*-метоксифенил, 100, 114 (бзн.); 3-метил, 100, 71—72 (водн. CH_3OH); 3-этил, 100, 77—78 (петр. эф.); 2,3-диметил, 82, 84—85 (лигр.); 2,3-диэтил, 82, 117 (лигр.). Так же из кетона получен 2,2-дифенилаценафтенол-I (**XIII**), выход 88%, т. пл. 136—138° (из сп.). Действием HBr-газа в C_6H_6 **II** превращены в соответствующие броминданы, которые в неочищ. виде введены в р-цию с избытком вторичного амина в диоксане; синтезированы хлоргидраты (ХГ) следующих аминов (перечислены заместитель в индане, продолжительность р-ции в час., т-ра р-ции в °C, выход в %, т. пл. в °C, т. пл. пикрата в °C): 1-диметиламино-3-фенил (**XIV**), 3, 70, 82, 191—192,—;1-диэтиламино-3-фенил, 2, 80, 42, 180—181,—; 1-диметиламино-3-метил-3-фенил (**XV**), 3, 65, 86 (общий выход обоих изомеров), 229—230, 155—156; **XV** (изомер), 3, 65, 86 (общий выход), 197—200,—; 1-диэтиламино-3-метил-3-фенил, 4, 80, 80, 150—180 (смесь изомеров),—; 1-морфолино-3-метил-3-фенил, 3,5, 80, 74, 238—239,—; 1-диметиламино-1-метил-3-фенил (**XVI**), 12, 15, 7, 220,—; 1-диметиламино-2-метил-3-фенил (**XVII**), 12, 15, 32, 236—237,—; **XVII** (изомер), 12, 15, 28, 210, 179—180; 1-диметиламино-3-фенил-5-метокси (+0,5 H_2O), 12, 40,—, 219 (разл.), 167; 1-диметиламино-3-*п*-метоксифенил, 12, 15,—, 211—212, 135; 1-диметиламино-3-метил, 12, 40,—, 202, 167—168; 1-морфолино-3-этил, 3,—, —, 199—201, 168; 1-диметил-163; 1-диметиламино-3-этил, 12, 40,—, 165—166, 165; 1-морфолино-3-этил, 3,—, —, 199—201, 168; 1-диметиламино-3-циклогексил (+H_2O), 12, 40,—, 181—183, 171—172; 1-диметиламино-2,3-диметил, 12, 15, 52,—, 158—159 (йодметилат, т. пл. 148—149°); 1-диметиламино-2,3-диэтил, 24, 15, 45,—, —(йодметилат, т. пл. 166°; йодэтилат, т. пл. 170°). Одновременно с **XVI** образуется 1-метил-3-фенилинден, т. кип. 120°/1 *мм*, $n^{18}D$ 1,6145. Из **XIII** в C_6H_6 при пропускании HBr (газа) получен не бромид, а 1,2-дифенилаценафтилен, выход 92,3%, т. пл. 162—163° (из ацетона). Гидрированием 4,3 *г* оксима 3-фенил-I (**XVIII** — кетон) в 100 *мл* спирта, насыщ. NH_3 (0,5 *г* скелетного Ni, ~20°, 100 *ат*, 4 часа), и обработкой HCl получен ХГ 1-амино-3-фенилиндана (**XIX** — амин), выход 84,7%, т. пл. 225° (из диоксана), из которого при нагревании с HCOOH и HCHO образовался **XIV**, выход 81%. После нагревания (100°/150 *мм*) 3 *г* **XIX** и 1,53 *г* C_6H_5CHO выделен 1-бензилиденамино-3-фенилиндан (**XX**), выход 93%, т. пл. 95,5—96,5° (из лигр.). Действием $(CH_3)_2SO_4$ на **XX** в толуолое (1,5 часа, кипячение) с последующим нагреванием выделившегося масла с водой и обработкой HCl получен ХГ 1-метиламино-3-фенилиндана, выход 58%, т. пл. 230° (из этилацетата-сп.). При гидрировании **XX** образуется 1-бензиламино-3-фенилиндан, выделенный в виде ХГ, т. пл. 206,5—207,5° (из этилацетата-сп.). К р-ру 5 *г* оксима 3-метил-3-фенилинданона-1 (**XXI** — кетон) в смеси 150 *мл* CH_3OH и 135 *мл* C_2H_5OH за 1,5 часа прибавлено 150 *г* 3%-ной HgNa при подкислении CH_2COOH; выделен ХГ 3-амино-1-метил-1-фенилиндана, выход 64,7%, т. пл. 260° (из диоксана). Последний действием HCOOH и CH_2O превращен в ХГ 3-диметиламино-1-метил-1-фенилиндана, выход 64,5%, т. пл. 229—230° (из сп.). Из 5 *г* **XXI** при восстановлении и по Клемменсену получено 3,8 *г* 1-метил-1-фенилиндана, т. кип. 145°/12 *мм*, $n^{20}D$, 1,5850. При действии CH_3MgJ на **XVIII** образуется 1-метил-3-фенил-**II**, т. пл. 84—85° (из лигр.), 1,1-диметилиндан действием Br_2 в CCl_4 превращен в 1-бром-3, 3-диметилиндан, из которого без очистки получен ХГ 3-диметиламино-1, 1-диметилиндана, т. пл. 192—193° (из этилацетата-сп.); йодметилат, т. пл. 182—183° (из этилацетата-сп.). При бромировании 1,1,2-триметилиндана (**XXII**) (т. кип. 89°/12 *мм*, $n^{18}D$ 1,5158) выделены ХГ 1-диметиламино-2-бром-2,3,3-триметилиндана, т. пл. 195—196° (из диоксана), и 1,1,2,-триметилинден, который при гидрировании дал **XXII**. Аналогично, из 1,1,3 триметилиндана образовался, вероятно, ХГ 1-диметиламино-2-бром-1,3, 3-триметилиндана, т. пл. 198° (из этилацетата-сп.); пикрат, т. пл. 157—158° (из сп.). Ни один из синтезированных аминоинданов не обладал более сильным обезболивающим действием, чем **XIV**. Часть III см. РЖХим, 1956, 64911. А. Берлин

22974. 2,2a,3,4-тетрагидро-1H-циклопент-(cd)-инден. Рапопорт, Паски (2,2a,3,4-tetrahydro-lH-cyclopent-(cd)-indene. Papoport Henry, Pasky Joseph Z.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3788—3792 (англ.)

Впервые осуществлен синтез 2,2a,3,4-тетрагидро-1H-циклопент-(cd)-индена (**I**), содержащего конденсированные шестичленное и два пятичленных кольца. Из индена (**II**) и $CH_2{=}CHCOOCH_3$ (**III**) по методу Михаэля (вопреки данным Брюсона (J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 2457) получен метиловый эфир соответствующей ненасыщ. к-ты (**IV**), гидрирование которой привело к метиловому эфиру β-(1-инданил)-пропионовой к-ты (**V**), далее превращенному в к-ту, затем в хлорангидрид, циклизованный в 2a,3,4,5-тетрагидроаценафтенон-5 (**VI**). Из **VI** C_3H_7ONO (**VII**) образуется 2a, 3,4,5-тетрагидро-4-оксиминоапенафтенон-5 (**VIII**), который при действии $C_6H_5SO_2Cl$ (**IX**) превращается в 7-карбокси-1-инданилацетонитрил (**X**) и после гидролиза **X** в 7-карбокси-1-инданилуксусную к-ту (**XI**). Пиролизом нейтр. Pb-соли **XI** получен 2,2a,3,4-тетрагидро-1-кето-1 H-циклопент-(cd)-инден (**XII**) с выходом 40—50%. Восстановлением **XII** синтезирован **I**. **I** и **XII** могут быть окислены до гемимелитовой к-ты (**XIII**). В присутствии Pd/C **I** гидрируется до пергидроциклопент-(cd)-индена (**XIV**), 2a, 3,4,5-тетрагидроаценафтен (**XV**) в этих условиях не присоединяет H_2. Нитрозированием аценафтенола-5 (**XVI**) получен 4-нитрозо-**XVI** (**XVII**), гидрирование **XVI** над скелетным Ni приводит к смеси **XV** с 2a,3,4,5-тетрагидроаценафтенолом-5 (**XVIII**). 2 моля **II** и 0,5 моля **III** добавляют к р-ру CH_3ONA (0,5 моля Na и 500 *мл* CH_3OH) и кипятят 20 час. в атмосфере N_2, охлажд. р-р добавляют к 1 *л* 0,5 н. CH_3COOH, из водн. слоя экстрагируют C_6H_6 **IV**, выход 85%, т. кип. 105—120°/2—4 *мм*. 0,45 моля **IV** в спирте гидрируют над 2 *г* 5%-ного Pd/C при ~ 20° (3 *ат* H_2) и выделяют **V**, выход колич., т. кип. 144—154°/10 *мм*, 126°/2,5 *мм*, т. пл. 17—18, $n^{20}D$ 1,5220. Из **V** по описанной методике (Anderson и др., J. Amer. chem. Soc. 1952, **74**, 2274) получен **VI**, т. пл. 85—86°. 0,04 моля **VI** и 0,04 моля **VII** в 40 *мл* *трет*-C_4H_9OH добавляют при 0° к р-ру *трет*-C_4H_9OK (из 0,04 моля K в 40 *мл* C_4H_9OH *трет*-C_4H_9OH и 40 *мл* эфира, перемешивают 12 час. при 5—10°, остаток после отгонки в вакууме значительной части р-рителя выливают в воду и экстрагируют C_6H_6 неизмененный **VI**, водн. слой насыщают CO_2 и отделяют **VIII**, выход 60%, т. пл. 183° (разл., из разб. ацетона). Р-р 1 моля **IX** в C_5H_5N добавляют к р-ру 1 моля **VIII** в C_5H_5N при 20—30°, перемешивают 30 мин., подкисляют по конго 6 н. H_2SO_4, перемешивают 30 мин., осадок обрабатывают 2 н. K_2CO_3, фильтрат подкисляют конц. HCl до pH 2, выход **X** 70%, т. пл. 133—135° (из воды). 0.25 моля **X** кипятят 12 час. в 500 *мл* 3,5 н. KOH в N_2, подкисляют до pH 2 и отделяют **XI**, выход колич., т. пл. 190—191° (из воды). Спирт. р-р 0,5 моля **XI** доводят до pH 7,5 и медленно добавляют 0,84 моля $Pb(NO_3)_2$ в 2 *л* воды, Pb-соль **XI** высушивают при 100°/20 *мм*, выход колич. Пиролиз соли проводился при 350—380°/20 *мм*, т. пл. **XII** 63° (после возгонки при 60°/20 *мм*); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 255—

257° (разл.; из сп.). 0,025 моля **XII** восстанавливают по описанному методу (см. ссылку выше), выход **I** 80%, т. кип. 91°/100 *мм*, $n^{20}D$ 1,5629. Аналогично из **VI** с 84%-ным выходом получен **XV**, т. кип. 114—115°//10 *мм*, n^{20} *D* 1,5607. **I**, **XII** и **XV** окислены $KMnO_4$, после этерификации выделен триметиловый эфир **XIII**, выход 1, 15 и 4% соответственно, т. пл. 100—101°. 14 ммоля **I** гидрируют в спирт. р-ре над 0,4 *г* 5%-ного Pd/C (при $\sim$ 20°), выход **XIV** 85%, т. пл. 50° (возгонка). 0,03 моля **XVI** растворяют в 30 *мл* р-ра, содержащего 0,03 моля NaOH, добавляют при 6—7° р-р 0,031 моля $NaNO_2$ и через 15 мин. 12 *мл* 6 н. H_2SO_4, через 15 мин. осадок обрабатывают кипящим циклогексаном (10 × × 25 *мл*), упаривают до 35 *мл* и отделяют **XVII**, т. пл. 172—174° (разл.). 0,04 моля **XVI** в абс. спирте гидрируют над 3 *г* скелетного Ni (25°, H_2, $\sim$ 3 *ат*), из фильтрата удаляют р-ритель, остаток растворяют в эфире, выделены **XV** (15%) и **XVIII** (35%), т. кип. 158—160°/18 *мм*. Приведены кривые УФ-спектров **I**, **VI**, **XII** и **XV**. И. Леви

22975. Химия флуорена. Часть V. Получение 9,9-диалкилфлуоренов и дегидрогалоидирование 9-галоидалкилфлуоренов. Гринхау, Мак-Нил (The chemistry of fluorene. Part V. The preparation of 9,9-dialkylfluorenes and the dehydrohalogenation of 9-halogenoalkylfluorens. Greenhow E. J., McNeil D.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3204—3209 (англ.)

При нагревании 9-флуореннатрия (**I**), 9-метил-9-флуореннатрия (**II**) и 9-этил-9-флуореннатрия (**III**) с алкилирующими агентами (АА) легко образуются соответствующие 9-замещ. флуорены. При отщеплении галоидоводорода от 9-α-галоидалкилфлуоренов получаются 9-алкилиденфлуорены, от 9-β-галоидалкилфлуоренов — циклопропанспиро-9-флуорены, от 9-алкил-9-α-галоидалкилфлуоренов — производные фенантрена, от 9-метил-9-β-хлорэтилфлуорена (**IV**) — 9-метил-9-винилфлуорен (**V**). Производные фенантрена также получены при перегруппировке 9-аллилфлуоренов и **V**. Кипячением **I**, **II** или **III** с АА в C_6H_6 или петр. эфире получены следующие замещ. флуорены (перечислены натриевое производное, АА, продолжительность р-ции в час., заместители в продукте р-ции, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С и в скобках р-ритель): **I**, CH_3CHCl CH_2Cl, 10, 9-(α-метил-β-хлорэтил) (**VI**), 184—188/4; **II**, $(CH_3)_2SO_4$, 16,9,9-диметил, 158—160/15, 96 (сп.); **II**, $CH_2{=}CHCH_2Cl$, 6,9-метил-9-аллил (**VII**), 143—150/3; **III**, $(CH_3)_2SO_4$, 10, 9-метил-9-этил, 156—161/12,5, 61—62 (сп.); **III**, $(C_2H_5)_2SO_4$, 10, 9-9-диэтил, 159—163/11,5, 29—30 (сп.); **III**, CH_2Cl_2, 6,9-хлорметил-9-этил (**VIII**), 128—132/1; **III**, CH_3CHCl_2, 8, 9-α-хлорэтил-9-этил (**IX**), 126—130/1. При р-ции **I** с $CH_3CHClCH_2Cl$ кроме **VI** выделен метилциклопропанспиро-9-флуорен (**X**), т. пл. 97—98° (из C_3H_7OH); пикрат, т. пл. 108—109° (из сп.). Из 9-α-оксиэтил- и 9-β оксиэтилфлуоренов действием PBr_3 (15 час., 140°) получены соответственно 9-α-бромэтил-(**XI**), т. пл. 58° (из водн. сп.), и 9-β-бромэтилфлуорен (**XII**), т. пл. 49,5° (из петр. эф.). Действием Br_2 в CCl_4 при 0° на **XII** получен 9-бром-9-β-бромэтилфлуорен, т. пл. 80° (из петр. эф.). Дегидрогалоидирование осуществлялось нагреванием 5 *г* в-ва с 1,5 *г* твердого КОН (4 мин., 200°) (способ А) или 4 *г* в-ва с р-ром 5 *г* КОН в 60 *мл* CH_3OH (30 час., 150°) (способ Б); получены следующие результаты (перечислены исходное в-во, способ, продукт р-ции, выход в *г*, т. пл. в °С, т. пл. пикрата в °С): **VI**, А, **X**, 3,6,—, —; **XI**, А, 9-этилиденфлуорен, 3,4, 102—103,— (дибромид, т. пл. 93,5°); **XII**, А, циклопропанспиро-9-флуорен, 3,1, 70,5, 139,5; **IV**, Б, **V**, 2,6,—, (дибромид, т. пл. 120—5—121° (из сп.); **VIII**, Б, 9-этилфенантрен (**XIII**), 2,2, 62—63, 121—123 (перегруппировка с расширением центрального ядра); **IX**, Б, 9-этил-10-метилфенантрен (**XIV**), 2,8, 85, 150. Кроме **V**, из **IV** образовался 9-метил-9-β-метоксиэтилфлуорен, выход 0,9 *г*, т. пл. 74—75°. **XIII** и **XIV** получены также нагреванием соответственно 9-аллилфлуорена и **VII** с P_2O_5 в бензине 12—15 час. при 200°. Аналогично, из **V** с P_2O_5 в декалине (1 час, кипячение) образовался 9,10-диметилфенантрен, т. пл. 147,5—148,5°. Приведены УФ-спектры полученных в-в. Часть IV см. РЖХим, 1955, 34452. А. Берлин

22976. 4-нитрофлуоренкарбоновая-5 кислота. Уэйсбергер (4-nitrofluorene-5-carboxylic acid. Weisburger Elizabeth K.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 698—699 (англ.)

4-нитрофлуоренкарбоновая-5 к-та (**I**) выделена как побочный продукт нитрования флуоренкарбоновой-4 к-ты (**II**) с образованием 2-нитрофлуоренкарбоновой-5 к-ты (**III**) (РЖХим, 1956, 46919). Строение **I** доказано окислением в 4-нитрофлуоренонкарбоновую-5 к-ту (**IV**) и восстановлением в 4-амино-5-нитрофлуорен (**V**). Дезаминированием **V** получен 4-нитрофлуорен (**VI**), гидрированием **V** — 4,5-диаминофлуорен (**VII**). Маточный р-р после нитрования **II** и удаления **III** выливают в воду, через $\sim$12 час. отделяют осадок **I**, выход 19%, т. пл. 292° (из водн. CH_3COOH и из сп.). 1 *г* CrO_3 в 3 *мл* разб. CH_3COOH добавляют к 0,2 *г* **I** в 40 *мл* CH_3COOH, кипятят 2 часа и выделяют **IV**, т. пл. 232,5—233,5° (из сп.). **I** в условиях р-ции Шмидта (см. ссылку выше) превращается в **V**, выход неочищ. 67%, т. пл. 100—101° (из сп. или бзл. после хроматографирования на Al_2O_3); ацетат, т. пл. 229—230°. К 0,45 *г* **V** в 10 *мл* CH_3COOH добавляют 10 *мл* 18 н. H_2SO_4, диазотируют при 10°, обрабатывают H_3PO_2, экстрагируют горячим C_6H_6, вытяжку пропускают через Al_2O_3 и выделяют 0,1 *г* **VI**, т. пл. 73—74° (из C_6H_{12}). 2 *г* гидрируют над 50 *мг* PtO_2, выход **VII** 1,3 *г*, т. пл. 138—139° (из 50%-ного сп.); ацетат, т. пл. 273° (из сп.). Приведены УФ-спектры **I**, **V**, ацетата **V**, **VII**, ацетата **VII**. И. Леви

22977. N-моноалкилирование и бромирование некоторых ароматических аминов при действии бромистого этила в диметилсульфоксиде. Флетчер, Бань Си-лун (N-monoalkylation and aryl bromination of certain amines with ethyl bromide in dimethyl sulfoxide. Fletcher T. Lloyd, Pan Hsi-Lung), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 18, 4812 (англ.)

При нагревании 2-аминофлуоренона (**I**) с C_2H_5Br в $(CH_3)_2SO$ (1,5 часа, 150°) образуются 2-этиламино-3-бромфлуоренон (**II**), выход 50—60%, т. пл. 164,5—165,5°, и 2-амино-3-бромфлуоренон (**III**), выход 8—15%, т. пл. 215,5—216°. Аналогично из *n*-нитранилина получены 2-бром-4-нитро-N-этиланилин, т. пл. 66,5—68°, и 2-бром-4-нитранилин, т. пл. 103,5—104,5°. Строение **III** доказано образованием его с выходом 80—85% при бромировании **I** в CH_3COOH при 20°; метилированием **III** в **II**; диазотированием **III** с последующей обработкой H_3PO_2 (22 часа, 1°) в 3-бромфлуоренон (**IV**), т. пл. 165,5—166°. При действии $NaBH_4$ на **IV** получен 3-бромфлуоренол-9, т. пл. 169,5—170,5°, а при дальнейшем восстановлении с P и J_2 — 3-бромфлуорен. Из **III** после ацетилирования и восстановления сначала $NaBH_4$, а затем P и J_2 получен 2-ацетамидо-3-бромфлуорен, т. пл. 208—209°. Предполагается, что выделяющийся при алкилировании HBr реагирует с р-рителем с образованием $(CH_3)_2SBr_2$, который и является бромирующим агентом. Все т-ры плавления исправлены. А. Берлин

22978. 1,2-циклопентенфлуорены и некоторые производные 1,2,3,4-тетрагидрофлуорена. Бергман, Икан (1,2-cyclopentenofluorenes and some derivatives of 1,2,3,4-tetrahydrofluorene. Bergmann Ernst D., Ikan Raphael), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2821—2824 (англ.)

Для установления строения углеводородов, **полу-**

ченных при дегидрировании цевина и иервина (см. Craig и др., J. Biol. Chem. 1941, **139**, 263, 277), синтезированы 1,2-циклопентенфлуорен (I), 3′-метил-1,2-циклопентенфлуорен (II) и 3′-метил-1,2-циклопентадиенфлуорен (III). Флуоренонкарбоновую-1 к-ту (IV) восстанавливают в флуоренкарбоновую-1 к-ту (V), побочный продукт этой р-ции — 1,2,3,4-тетрагидрофлуоренкарбоновая-1 к-та (VI). Хлорангидрид **V** восстанавливают в альдегид (VII); конденсация **VII** с $CH_2(COOH)_2$ приводит к β-(1-флуоренил)-акриловой к-те (VIII), дигидропроизводное которой при действии полифосфорной к-ты циклизуется в 3′-кето-1,2-циклопентенфлуорен (IX), восстановленный в **I**. При действии CH_3MgJ на **IX** с последующей дегидратацией образуется **III**, который при гидрировании переходит в **II**. УФ-спектры **I** и **II** идентичны со спектрами ранее выделенных углеводородов (см. ссылку выше). Гидрирование **VI** над PtO_2 приводит к 1,2,3,4,1a,4a-гексагидрофлуоренкарбоновой-1 к-те (X), т. пл. 138—139°. 1,2,3,4-тетрагидрофлуорен (XI) с *n*-ClC_6H_4CHO в присутствии пиперидина и KOH дает 9-(*n*-хлорбензилиден)-1,2,3,4-тетрагидрофлуорен, т. пл. 114—115°. Гидрирование **XI** приводит к 1,2,3,4,1a,4a-гексагидрофлуорену. 60 *г* **IV** добавляют за при перемешивании к 2,5 *кг* 4%-ной Na = Hg в 2 *л* ле-30 мин. при перемешивании к 2,5 *кг* 4%-ной Na — Hg в 2 *л* ледяной воды, при pH ~ нейтр. точки, смесь нагревают 4 часа, из подкисленного фильтрата получают 30 *г* **V**, из маточного р-ра добавлением воды выделяют 14 *г* **VI**. Метилированием **V** при —10° эфирным р-ром CH_2N_2 получен метиловый эфир **V**, т. кип. 150°/0,8 *мм*, т. пл. 42°, $n^{27}D$ 1,5652, d_4^{27} 1,1250. При восстановлении **V** по Хуан-Минлону образуется фталазин $C_{14}H_8N_2O$, т. пл. 262°. Хлорангидрид **V** (из **V** и $SOCl_2$, т. пл. 108° (из бзл.)) превращают по Розенмунду (5 *г* хлорангидрида в 50 *мл* ксилола, 0,7 *г* 10%-ного Pd/C, 0,1 *мл* ингибитора) в **VII**, выход 83%, т. кип. 158°/0,85 *мм*, т. пл. 72° (из C_6H_{12}); динитрофенилгидразон, т. пл. 262° (из $C_6H_5NO_2$). Смесь 3 *г* **VII**, 1,6 *г* $CH_2(COOH)_2$, 1,2 *г* пиридина и трех капель пиперидина нагревают (4 часа, 100° и 5 мин., 150°), выливают в 5 *мл* конц. HCl и 100 *мл* воды, выход **VIII** 97%, т. пл. 254°. 3 *г* **VIII** гидрируют при 3 *ат* в 150 *мл* диоксана со 100 *мг* PtO_2, получена с колич. выходом β-(1-флуоренил)-пропионовая к-та, т. пл. 205° (из лед. CH_3COOH). Смесь 2 *г* к-ты с 60 *г* полифосфорной к-ты нагревают 2 часа при 120—130°, выливают в 200 *мл* холодной воды, извлекают эфиром **IX**, выход 88%, т. пл. 185° (из *изо*-C_3H_7OH). 1,3 *г* **IX** восстанавливают 2 *мл* 85%-ного гидразингидрата с 1,4 *г* KOH и 10 *мл* этиленгликоля, подкисляют HCl в 15 *мл* воды, извлекают $CHCl_3$ **I**, выход 92%, т. кип. 155°/0,25 *мм*, т. пл. 120° (из сп.). 1,7 *г* **IX** добавляют к CH_3MgJ (из 0,6 *г* Mg и 3,3 *г* CH_3J), эфир отгоняют, добавляют бензол, кипятят 4 часа, через 12 час. (~20°) выделен с колич. выходом **III**, т. пл. 197° (из лед. CH_3COOH). 1 *г* **III** гидрируют в 100 *мл* безводн. спирта над 100 *мг* PtO_2 при 2 *ат* и нагревании, получен с колич. выходом **II**, т. пл. 121° (из лед. CH_3COOH). **XI** получен циклодегидратацией 2-бензилциклогексанона действием $AlCl_3$, выход 40%, т. кип. 135—140°/6 *мм*, т. пл. 57° (из CH_3OH), $n^{27,5}D$ 1,5600, $d_4^{27,5}$ 1,0189. Выделен также побочный продукт, т. кип. 82—84°/0,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5533, d_4^{25} 1,0035, являющийся, возможно, изомером **XI**. Приведены УФ-спектры **I**, **II**, **III**, **X**, **XI**. В. Дашунин

22979. **Краткий обзор нафтолов AS. Бил** (Stručný přehled naftolů AS. Bil Milos), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 3, 104—106 (чеш.)

Обзор. Библ. 27 назв. Т. Амбруш

22980. **Метилэтилнафтохиноны. Сообщение I. 2-этил-метилнафтохинон-1,4. Ди-Модика, Тира** (Sui 2-etil-7-metil-naftochinone-(1,4). Metil-etil-naftchinoni. Nota I. Di Modica Gaetano, Tira Sergio), Ann. chimica, 1956, **46**, № 7-8, 523—527 (итал.)

2-ацетил-7-метилнафтол-1 (I) синтезирован кипячением 7-метилнафтола-1 (II) с лед. CH_3COOH в присутствии $ZnCl_2$ (~20 мин.), очищен через нафтолят, выход 50%, т. пл. 73° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 273—275°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 300°. 2-этил-7-метилнафтол-1 (III) получен из **I** восстановлением Zn в спирте + конц. HCl (кипячение 4 часа), очищен хроматографированием эфир. р-ра на Al_2O_3, выход 57%, т. пл. 75°. 2-этил-7-метилнафтохинон-1,4 (IV) получен окислением **III** CrO_3 в CH_3COOH (≤50°, 20 мин., 0°, 12 час.), очищен хроматографированием р-ра в петр. эфире + C_6H_6 на Al_2O_3 и возгонкой в вакууме, т. пл. 89°. Восстановление **IV** Zn в HCl (кипячение 15 час.), с последующим дегидрированием (Pd/C, 260°, 2 часа) привело к 2-этил-7-метилнафталину; пикрат, т. пл. 85,5° (из CH_3OH). Окислением **II** солью Фреми (0°, 12 час.) получен 7-(у авторов 6-. *Прим. реф.*)-метилнафтохинон-1,4, очищен хроматографированием р-ра в петр. эфире на Al_2O_3, выход 30%, т. пл. 90°. А. Сергеев

22981. **Метоксизамещенные магнийгалоиднафтилы и двуокись углерода. Хольмберг** (Methoxy substituted naphthylmagnesium halides and carbon dioxide. Holmberg Gust.-Ad.), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 4, 591—593 (англ.)

Изучено аномальное поведение магнийорганич. соединений из 1-бром-2-метоксинафталина (I), 2-йод-1-метоксинафталина (II) (т. кип. 166—167°/10 *мм*, т. пл. 41—42°) и 3-йод-2-метоксинафталина (III) (т. кип. 186—189°/10 *мм*, т. пл. 64,5—65,5°) при р-ции их с CO_2. Получены соответствующие карбоновые к-ты и нейтр. в-ва (в *г*) в следующих соотношениях: из **I** 0,84 : 2,35; из **II** 1,26 : 3,42; из **III** 1,07 : 2,48. При применении **I** и **II** в продуктах р-ции кетонов не найдено, а в случае **III** выделен ди-(3-метоксинафтил)-кетон, т. пл. 154—156° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 240—241°. Аналогично, из *о*-метоксифенилмагний-йодида (полученного из 4,68 *г* *о*-йоданизола и 0,49 *г* Mg) и CO_2 образовалось 0,55 *г* *о*-метоксибензойной к-ты и 2,27 *г* 2,2′-диметоксибензофенона. А. Берлин

22982. **Приготовление водорастворимого производного *бис*-(2-хлорэтил)-нафтиламина. Гьельметти** (Preparazione di un derivato idrosolubile della *bis* (2-cloroetil)-naftilamina. Ghielmetti G.), Farmaco. Ed. scient., 1956, **11**, № 7, 603—606 (итал.; рез. англ.)

Получена обладающая противоопухолевой активностью *бис*-(2-хлорэтил)-β-нафтиламиносульфокислота (I) (положение SO_3H не установлено) сульфированием 20 *г* *бис*-(2-хлорэтил)-β-нафтиламина (II) 50 *г* 20%-ного олеума (от 0 до +5°), выход 13 *г*, т. пл. 203—207° (разл.); *бис*-(2-оксиэтил)-β-нафтиламиносульфокислота получена нагреванием водн. р-ра **I** (~100°, 2 часа), т. разл. 245—250°. Na-соль **I** получена нейтр-цией 10 н. NaOH спирт. р-ра **I**; водн. р-р ее обладает кислой р-цией,; гидролизуется в ~ 10 раз скорее, чем не растворимый в воде **II**, но медленнее чем азотистые аналоги иприта. Летальная доза ~350 *мг/кг* (белые мыши, введение в брюшную полость). А. Сергеев

22983. **3,5-динитробензоаты и их продукты присоединения с 1-нафтиламином. I. Получение из спиртов и эфиров. Бенфи, Станмьер, Миллиган, Уэстхед** (3,5-dinitrobenzoates and their 1-naphthylamine addition compounds. I. Preparation from alcohols and esters. Benfey O. Theodor, Stanmyer J. R., Jr, Milligan Barton, Westhead E. W., Jr), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 12, 1777—1781 (англ.)

Улучшен известный метод идентификации спирт. компонентов сложных эфиров (Renfrow, Chaney, J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 150) переэтерификацией

с 3,5-динитробензойной к-той (I) в присутствии H_2SO_4 с образованием эфиров I (II). Метод применим к эфирам различных спиртов: третичных, бензиловому, высокомолекулярных и ненасыщ., а также к эфирам ненасыщ. к-т, если р-цию проводить в диоксане (III) (Altschul, J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 2605). Ненасыщ. эфиры предварительно бромируют. В тех случаях, когда II не кристаллизуются, получают продукт присоединения II с α-нафтиламином (IV), аддукт затем разлагают разб. к-той. Конц. H_2SO_4 более пригодна, чем 100%-ная. Аддукт получают, смешивая либо насыщ. эфирные р-ры II с IV или спирт. р-р IV с эфирным р-ром II, либо нагреванием твердых II и IV с несколькими каплями спирта, кристаллизуют из спирта; аддукты, полученные из высших и ароматич. спиртов или фенолов — из петр. эфира. К смеси 2 *г* I, 3 *мл* III и 0,1 *мл* конц. H_2SO_4 добавили 2 *мл* *трет*-бутилацетата, через 10 час. *трет*-бутиловый эфир I (Ia) экстрагировали, как описано ранее (Renfrow, см. ссылку выше), выход 0,2 *г*, т. пл. 142,5—143,5°; 1,8 *мл* *трет*-бутилбензоата и 1,2 *г* I в 10 *мл* III + 0,1 *мл* H_2SO_4 дали 0,10 *г* Ia. Аналогично получены (из 2 *г* I) другие II (приведены исходный эфир (2 *мл*), кол-во III в *мл*, время кипячения в час., выход II в *г*, т. пл. в °С II и аддукта II с IV): бензилацетат, 10, 3,—, —, 114—115; бензиловый эфир янтарной к-ты (здесь и далее с 0,5 *мл* H_2SO_4), 3, 1, 0,1, 112—113,—; *н*-октадецилацетат, 1, 1, 1,1, 77, 68; этиловый эфир стеариновой к-ты, 1, 1,—, —, 121; дибромпропилацетат (получен бромированием аллилацетата), 1, 1, —, 85—86, 126 (оранжево-красный) и 130 (темно-красный); этиловый эфир дибромкоричной к-ты (бромированием коричной к-ты), 1, 1, 0,01, 93—94, —. А. Кизилова

22984. «Термическая» перегруппировка гидразосоединений. I. 2,2′-гидразонафталин. Шайн (The «thermal» rearrangement of hydrazo compounds. I. 2,2′-hydrazonaphehalene. Shine Henry J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 18, 4807—4809 (англ.)

Исследована перегруппировка 2,2′-гидразонафталина (I) (т. пл. 133° и 120—129°) в 2,2′-диамино-1,1′-динафтил (II) (т. пл. 188—190°) в различных р-рителях при 80 и 90°. Эта катализируемая к-тами р-ция протекает быстро в присутствии спиртов. Скорость р-ции в спиртах уменьшается в порядке: $CH_3OH > C_3H_7OH > C_2H_5OH >$ *изо*-$C_3H_7OH >$ *трет*-C_4H_9OH, т. е. соответствует степени кислотности спиртов. Перегруппировка в спирте в присутствии пиридина протекает значительно медленнее, чем в чистом спирте. Скорость р-ции в C_2H_5OD несколько меньше, чем в спирте. Скорость исчезновения I при нагревании в ацетоне, CH_3CN, а также в C_6H_6 очень мала, причем не удалось выделить II. Скорость р-ции значительно увеличивается в водн. спирте. В присутствии щелочи скорость исчезновения I определяется каталитич. окислением его в 2,2′-азонафталин (III). Из 0,885 ммоля I в 50 *мл* спирта и 1 *мл* конц. HCl (2,5 часа, 20°) получено 92,4% II; из 1,09 ммоля I в 30 *мл* безводн. спирта (5 час., 90°) — 75% II; из 0,885 ммоля I в 30 *мл* спирта и 3 *мл* 10%-ного водн. р-ра NaOH (5 час., кипячение и 12 час., 20°) — 32% II. При нагревании смеси 0,88 ммоля I, 30 *мл* ацетона и 3 *мл* 10%-ного р-ра NaOH (5 час., кипячение) образовалось 92% III. При применении C_2H_5ONa вместо NaOH уже при 0° выделено 89,5% III. А. Берлин

22985. Термическое разложение нафталин-1,2- и 2,1-диазоокисей. Йейтс, Робб (The thermal decomposition of naphthalene 1:2- and 2:1-diazooxides. Yates Peter, Robb Ernest), Chemistry and Industry, 1956, № 30, 794—795 (англ.)

Строение в-ва $C_{20}H_{12}O_2$, т. пл. 256—257° (разл.) (см. Horner L., Spietschka E., Gross A., Liebigs Ann. Chem., 1951, **573**, 17), образующегося при термич. разложении нафталин-1,2- и 2,1-диазоокисей, отвечает ф-ле кетенацеталя (I) или его геометрич. изомера. При гидролизе теплой водн. CH_3COOH I образуется 2-окси-1-нафтиловый эфир инденкарбоновой-1 к-ты, т. пл. 187—188 (разл.), превращенный гидрированием (Ni или Pd/C) в 2-окси-1-нафтиловый эфир индан-1-карбоновой к-ты (II), т. пл. 126—127°. II также получен

I

из I гидрированием 5-членного кольца с образованием кетонацеталя (III), т. пл. 201—202° (разл.), с последующей обработкой теплой водн. CH_3COOH. При действии р-ра Na_2CO_3 (20°) II дал инданкарбоновую-1 к-ту и 1,2-диоксинафталин (IV). После озонирования III в этилацетате при —77° выделены инданон-1 и циклич. карбонат IV, т. пл. 138—139°, который также получен из IV и фосгена в пиридине. Строение полученных в-в подтверждено их УФ- и ИК-спектрами. А. Берлин

22986. 5-амино-6-нитроаценафтен. Рихтер (5-amino-6-nitroacenaphthene. Richter Henry J.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 619—620 (англ.)

5-амино-6-нитроаценафтен (I) получен из 5-ацетил-6-нитроаценафтена (II) оксимированием с последующей перегруппировкой в 6-нитро-5-ацетамидоаценафтен (III), гидролиз которого приводит к I. Восстановлением I H_2 в C_6H_6 над Pd/C при 2 *ат* получен 5,6-диаминоаценафтен (дибензоильное производное, т. пл. 261—263°), идентичный в-ву, полученному восстановлением 5,6-динитроаценафтена. К р-ру 3 *г* II в 40 *мл* сухого C_5H_5N добавляют 5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, кипятят 2 часа, фильтруют, добавляют воду, получено 2,4 *г* оксима, т. пл. 220—221° (разл.; из разб. сп.). Через р-р 2,4 *г* оксимы в смеси 30 *мл* CH_3COOH и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ пропускают 2 часа сухой HCl, выпавшие кристаллы отделяют, промывают CH_3COOH, получено 2 *г* III, т. пл. 182—184° (из разб. CH_3COOH). Взвесь 1,5 *г* III в 100 *мл* 10%-ной HCl нагревают 75 мин., фильтрат подщелачивают р-ром соды, получают 1,1 *г* I, т. пл. 140—141° (из разб. сп.); бензолсульфамидное производное, т. пл. 193—194° (из разб. CH_3COOH). К горячему р-ру 0,5 *г* II в 30 *мл* лед. CH_3COOH медленно добавляют 1 *г* CrO_3 в миним. кол-ве воды, кипятят 40 мин., получено 0,38 *г* 4-ацетил-5-нитрофталевого ангидрида, т. возг. 320°. В. Дашунин

22987. Диеновый синтез антрацена с акролеином и нитрилом акриловой кислоты. Арбузов Б. А., Исхакова Э. Х., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, **116**, № 5, 113—116

Синтезированный из антрацена (I) и акролеина (II) α, β-эндо-9,10-дигидроантраценпропионовый альдегид (III) превращен в спирты (IIIa и IIIб). Из I и акрилонитрила (IV) аналогично получен нитрил (V), превращенный после обычной обработки в кетоны

II R = CHO, III a R = $CHOHC_2H_5$, III б R = $CHOHC_4H_9$-*н*, V R = CN, V a R = COC_2H_5, V б R = COC_4H_9-*н*, VIII R = CH_2Br

(Va и Vб). При нагревании (8 час., 140—150°) 7 *г* I, 2 *г* II и 15 *мл* C_6H_6 образуется III, выход 77%, т. пл. 95° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 193° (из сп.). Действием C_2H_5MgBr (VI) и C_4H_9MgBr (VII) на III получены соответственно IIIa, т. пл. 139—140° (из сп.), и IIIб, т. пл. 140—141° (из сп.). Из 5 *г* I и 2,5 *г* IV в 15 *мл* C_6H_6 (6 час., 160—170°) синтезирован V, выход 80%, т. пл. 128° (из сп.). При действии VI и VII на V получены Va, т. пл. 101° (из сп.), и Vб, т. пл. 98° (из

сп.). Из 6,5 *г* I и 8,4 *г* $CH_2 = CHCH_2Br$ (14 час., 200—220°) синтезирован бромид (**VIII**), выход 75%, т. пл. 127° (из сп.). А. Берлин

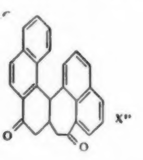
22988. Синтез 10-метил-3,4-бензпирена и 8,10-диметил-3,4-бензпирена. Кемпбелл (Synthesis of 10-methyl-3 : 4-benzopyrene and 8 : 10-dimethyl-3 : 4-benzopyrene. Campbell A. D.), J. Chem. Soc., 1956, July, 1938—1941 (англ.)

Синтезированы 10-метил- и 8,10-диметил-3,4-бензпирен (I и II) (см. РЖХим, 1956, 35882). На основании свойств **I** сделан вывод, что в-во, описанное как 9-метил-3,4-бензпирен (Bergmann E., Bergmann F., J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 1805), является **I**. 1 *г* β-карбэтокси-β-(1,2,3,11b-тетрагидромезобензантрилиден-3)-пропионовой к-ты (**III**, **IV** — к-та) обрабатывают 18 час. HF-газом (30 *г*), удаляют избыток HF, добавляют лед, извлекают C_6H_6 этиловый эфир 1,2,8,9,10,11-гексагидро-8-оксо-3,4-бензпиренкарбоновой-10 к-ты (**V**, **VI** — к-та) (очищен хроматографированием на Al_2O_3), выход 0,4 *г*, т. пл. 189—190° (из этилацетата). Гидролизом **V** (кипячение 6 час. с водн. KOH) получен **VI**, т. пл. 295—296° (из этилацетата). **VI** синтезирован также обработкой HF-газом (100 *г*, 12 час.). 5 *г* 1,2,3,11в-тетрагидромезобензантрилиден-3-янтарной к-ты (т. пл. 223—224°); **VI** растворяют в щелочи и переосаждают метиловый эфир, т. пл. 187—188° (из этилацетата). 5 *г* **III** нагревают 2 часа со 150 *мл* 2 н. NaOH, после охлаждения добавляют скелетный Ni (из 5 *г* сплава), гидрируют 6 час., выделяют 1,2,3,11в-тетрагидромезобензантрил-3-янтарную к-ту (**VII**), выход 1,8 *г*, т. пл. 248—249° (из этилацетата); при восстановлении 4 *г* **IV** (кипячение 5 час. с 300 *мл* $C_5H_{11}OH$ и 12 *г* Na) образуется изомер **VII** (**VIIa**), выход 0,7 *г*, т. пл. 230—231°. При обработке 2,1 *г* **VII** HF-газом (50 *г*, 5 час.) получают 1,2,5,8,9,10,11,12- октагидро-8-оксо-3,4-бензпиренкарбоновую-10 к-ту (**VIII**), выход 1,3 *г*, т. пл. 269—270° (из этилацетата); метиловый эфир, т. пл. 234—235° (из CH_3OH). **VIIa** в тех же условиях дает кетокислоту с т. пл. 243—244° (из этилацетата). Р-р CH_3MgJ (из 0,6 *г* Mg, 3,8 *г* CH_3J и 75 *мл* эф.) кипятят с 1,2 *г* **VI**, выливают на разб. H_2SO_4 со льдом, упаривают, осадок переосаждают из щелочи, получают 1,2,10,11-тетрагидро-8-метил-3,4-бензпиренкарбоновую-10 к-ту, т. пл. 255—256° (из этилацетата). Аналогично из 2,8 *г* **VIII** (0,8 *г* Mg, 4,6 *г* CH_3J и 300 *мл* эф.) получена 1,2,5,10,11,12- гексагидро-8-метил-3,4- бензпиренкарбоновая-10 к-та, выход 1,7 *г*, т. пл. 230° (из этилацетата); метиловый эфир (**IX**), т. пл. 163—164° (из CH_3OH). Р-р 1,2 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* абс. эфира кипятят 5 час., извлекая конденсирующимся эфиром 0,4 *г* **V**, кипятят еще 4 часа, выливают в разб. H_2SO_4 со льдом, эфирный слой упаривают, остаток нагревают с 0,1 *г* Pd-черни до 350°/0,1 *мм*, возгон хроматографируют на Al_2O_3 в C_6H_6-C_6H_{14}, получают **I**, выход 0,13 *г*, т. пл. 176—177° (из C_6H_{14}); пикрат, т. пл. 176—177° (из бзл.-сп.); тринитробензольное производное (ТБП), т. пл. 210—211° (из сп.). Аналогично из 0,8 *г* **IX** получают **II** (хроматографируют в C_6H_6), выход 0,1 *г*, т. пл. 235—236° (из бзл.-C_6H_{14}); ТБП, т. пл. 202—203° (из бзл.-сп.). Приведены УФ-спектры **V** и **VIII** в спирте.

Т. Амбруш

22989. Синтез и расщепление гексагелицена. Ньюман, Ледписер (The synthesis and resolution of hexahelicene. Newman Melvin S., Lednicer Daniel), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 18, 4765—4770 (англ.)

Описан синтез гексагелицена (фенантро-[3,4-с]-фенантрена) (I) (см. предварительное сообщение, РЖХим, 1956, 32476). К нагретому р-ру 3,21 моля 1-нафтальдегида и 3,81 моля $CH_2(COOC_2H_5)_2$ в 500 *мл* C_6H_6 прибавляют за 5 час. р-р 35 *г* C_6H_5COOH и 41,5 *г* пиперидина в 50 *мл* C_6H_6, выделено 752 *г* $ArCH=$$=C(COOC_2H_5)_2$ (**II**) (здесь и далее Ar = 1-нафтил), т. кип. 203—205°/2 *мм*. Р-р 1,03 моля **II** в 300 *мл* C_6H_6 прибавляют за 45 мин. к р-ру 1 моля ArMgBr в 600 *мл* тетрагидрофурана и 400 *мл* C_6H_6, выделен $Ar_2CHCH(COOC_2H_5)_2$ (**III**), выход 55,8%, т. пл. 113,4—114,2° (испр., из сп.). Восстановлением **III** при помощи $LiAlH_4$ в эфире получен $Ar_2CHCH(CH_2OH)_2$ (**IV**), выход 93%, при ~ 75° превращается в прозрачную смолу; ди-*n*-нитробензоат, т. пл. 178—178,8° (испр., из бзл.-сп.). К охлажд. р-ру 7,6 *г* **IV** в 75 *мл* пиридина прибавляют 7,6 *г* CH_3SO_2Cl, после обработки водой выделено 86% неочищ. $Ar_2CHCH(CH_2OSO_2CH_3)_2$, т. пл. 145—150°. Р-р последнего в 100 *мл* $HCON(CH_3)_2$ прибавляют к р-ру , 6 *г* KCN и 0,2 *г* KJ в 50 *мл* воды,



после нагревания 2 часа и обычной обработки выделен в виде смолы $Ar_2CHCH(CN)_2$ и после омыления р-ром NaOH в $(CH_2OH)_2$ — 5,06 *г* $Ar_2CHCH(COOH)_2$ (**V**), т. пл. 224,2—225° (испр., из водн. сп.). При циклизации **V** жидким HF образуется 1,2,3,4-тетрагидро-4-(1-нафтил)-1-оксо-3-фенантрилуксусная к-та (**VI**), выход 67%, т. пл. 263—267° (из сп.). Восстановление **VI** ($N_2H_4 \cdot H_2O$ и KOH в $(CH_2OH)_2$, нагревание до 210°) ведет к 1,2,3,4-тетрагидро-4-(1-нафтил)-3-фенантрилуксусной к-те (**VII**), выход 87%, т. пл. 237—238° (испр., из сп.). Для циклизации **VII** нагревают 3,8 *г* **VII** и 2,2 *г* PCl_5 в *o*-$C_6H_4Cl_2$ 1 час при 100°, по охлаждении прибавляют 3,4 *г* $SnCl_4$ и нагревают 1 час при 100° после обычной обработки получен 7,8,8a,9,10,16c-гексагидро-7-оксо-I (**VIII**), выход 56%, т. пл. 221,4—221,8° (испр., из бзл.-сп.). Восстановлением **VIII** подобно **VI** получен 7,8,8a,9,10,16c-гексагидро-I (**IX**), выход 88,7%, т. пл. 168—168,6° (испр., из бзл.-сп.). Для дегидрирования 4,26 *г* **IX** в C_6H_6 над 5%-ным Rh/Al_2O_3 в атмосфере N_2 нагревают 10 час. при 300°, получено 2,7 *г* **I**, т. пл. 231—232,5°; 2,4,5,7-тетранитрофлуореновое производное, т. пл. 229,4—230° (испр., из CH_3COOH). При восстановлении **VIII** $LiAlH_4$ в эфире образуется 7,8,8a,9,10,16c-гексагидро-7-окси-**I**, выход 83%, т. пл. 213—215° (из бзл.), дегидратация которого нагреванием до 210—240°/0,1 *мм* ведет к 7, 8, 8a, 16c-тетрагидро-I (**X**), выход 79 %, т. пл. 191,8—192,4° (испр., из бзл.-сп.). При дегидрировании **IX** нагреванием 10 час. с 2,3-дициан-4,5-дихлорхиноном (**XI**) в ксилоле процесс останавливается на стадии образования дигидро-I (выход 70%, т. пл. 185—185,5° (испр., из бзл.-сп.), полученного также нагреванием **X** и **XI** 24 часа, выход 80%. **I** получен, кроме того, дегидрированием **X** с S при 250—260°, из **X** с C_6H_6 при 300° над 10%-ным Pd/C или над Rh/Al_2O_3, из дигидро-I и S при 255°. При нагревании хлорангидрида **VI** (из **VI** и $SOCl_2$) в $(CHCl_2)_2$ или *o*-$C_6H_4Cl_2$ с $AlCl_2$ 90 мин. при 90—95° образуется дикетон, по-видимому, строения (**XII**), выход 58%, т. пл. 213,8—215° (испр., из водн. сп.). При восстановлении **XII** подобно **VI** и **VIII** образуется 7, 7, 8a, 9, 10, 16c-гексагидронафто-[1′,8′,3,4,5]-циклогепта-[1,2-c]-фенантрен (**XIII**), выход 73%, т. размягч. 107° (из бзл.-сп.), т. кип. 200° (т-ра бани)/0,1 *мм*. Восстановление **XII** в смеси эфир + C_6H_6 $LiAlH_4$ ведет к 7, 8, 8a, 9, 10, 16б-гексагидро-7,10-диоксинафто-[1′,8′3,4, 5]-циклогепта-[1,2-c]-фенантрену (**XIV**), выход 83%, т. пл. 185—194° (разл.); диацетат, т. пл. 254,5—255,5° (разл., из бзл.-сп.). Из **XII**, **XIII** или **XIV** не удалось

перейти к вполне ароматич. соединениям. Для расщепления **I** на оптически активные формы к кипящему р-ру **I** в C_6H_6 прибавлена (—)-2-(2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренилиденаминокси)-пропионовая к-та (РЖХим, 1957, 4310), добавляют 20 *мл* спирта, после повторения операции, пропускания через колонку с Al_2O_3 и кристаллизации осадка выделен (—)-1, т. пл. 265—267°, $[\alpha]^{24}D$ — 3640 ± 10°, $[\alpha]^{24}_{546}$—4820° ± 15° (*c* 0,098; хлф.). Аналогично выделен (+)-**I**, $[\alpha]^{25}D$ 3707 ± 12°. Приведены кривые УФ-спектров **I** по сравнению с дибенз-(c,d)-фенантреном и фенантреном, а также **X** и дигидро-**I**. Я. Комиссаров

22990. Бенз-(а)-перилен и некоторые его производные. Клар, Келли, Стюарт, Райт (Benzo [a] perylene and some of its derivatives. Clar E., Kelly W., Stewart D. G., Wright J. W.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2652—2656 (англ.)

При нагревании 1,5-ди-(*β*-нафтилокси)-антрахинона (**I**) с $AlCl_3$-NaCl получены полициклич. диокиси: красный 7,17-диоксанафто-(1,2a, 1′,2′-j)-перилен (**II**), синий 6,16-диоксанафто-(1,2a)-перинафтено-(1,2,3,3a,4-g, h, i, j)-перилен (**III**) (связь между ядрами *A* и *B* в **II**) и зеленый 6,14-диоксадинафто-(1,8a, 8,7-a, в, c: 1′,8a′,8′7′-j,k,l)-коронен (**IV**) (связи между ядрами *A* и *B*, *C* и *D* в **II**). Из **III** восстановлением и последующим дегидрированием синтезирован бенз-(а)-перилен (**V**), полученный также из 9,10-ди-(α-нафтил)-антрацена (**VI**). Кроме того, синтезирован 3-(α-нафтил)-бенз-(а)-перилен (**VII**). Смесь 30 *г* **I** (т. пл. 245—247°), 30 *г* NaCl и 150 *г* $AlCl_3$ нагревали 10 мин. при 180° и 15 мин. при 145°; после хроматографирования в C_6H_6 на Al_2O_3 выделены **II**, т. пл. 255—256°, и **III**, т. пл. > 400°. В более жестких условиях (35 мин., 175—180°) образуется **IV**, т. пл. 515—516° (из 1,2,4-трихлорбензола). Из смеси 0,75 *г* **III**, 1 *г* красного P, 0,5 *г* KJ и 10 *мл* 55%-ной HJ (к-ты) после нагревания (10 час., 210°) и хроматографирования на Al_2O_3 выделено 0,5 *г* в-ва, из которого после нагревания с 0,5 *г* 20%-ного Pd/C (5 час., 230°) и хроматографирования выделен **V**, т. пл. 115—116° (из петр. эф.); аддукт с малеиновым ангидридом, т. пл. 300—306° (разл.; из $(CH_3CO)_2O$). **V** также получен при сплавлении **VI** с $AlCl_3$-NaCl (5 мин., 160°), наряду с 1,9-4,10-диперинафтиленантраценом и периленом. Взвесь 12,1 *г* 1-хлорантрахинона в 100 *мл* C_6H_6 медленно прибавлена к α-$C_{10}H_7MgBr$ (из 41,4 *г* α-бромнафталина) в эфире; после отгонки эфира смесь кипятили 2 часа; выделено 12,3 *г* 1-хлор-9,10-дигидро-9,10-ди-(α-нафтил)-антрацендиола-9,10 (**VIII**), т. пл. 291—292° (разл.; из ксилола). При нагревании 5 *г* **VIII** с 30 *мл* CH_3COOH и 4,5 *мл* 55%-ной HJ (к-ты) (15 мин., кипячение) получено 3,9 *г* 1-хлор-9,10-ди-(α-нафтил)-антрацена (**IX**), т. пл. 297—298° (из ксилола). Смесь 2 *г* **IX**, 10 *г* KOH и 15 *мл* хинолина кипятили 7 мин.; после возгонки продукта р-ции в вакууме и хроматографирования выделен **VII**, т. пл. 198—200° (из бзл.). При сплавлении 9,10-дигидро-9,10-ди-(α-нафтил)-антрацендиола-9,10 с $AlCl_3$-NaCl также образуется **VII**. Приведены кривые УФ-спектров полученных в-в. А. Берлин

22991. Химия кислородсодержащих гетероциклических соединений. Международный коллоквиум в Лионе.— (Chemistry of oxygenated heterocyclic compounds. International Colloquium at Lyons.—), Nature, 1956, 177, № 4520, 1116—1117 (англ.)

Приведены рефераты докладов на Международном коллоквиуме в Лионе, посвященных химии кислородсодержащих гетероциклич. соединений (**I**) и содержащих изложение работ по органич. и аналитич. химии, работ, в которых **I** обсуждаются в биохим. аспекте и касаются биологич. свойств **I**. Л. Иванова

22992. Взаимодействие тетрагидрофурана с хлорацетилацетоном и хлористым оксалилом. Боберг, Шульце (Zur Umsetzung von Tetrahydrofuran mit Chloracetylaceton und mit Oxalylchlorid. Boberg Friedrich, Schultze Georg Richard), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 7, 421—422 (нем.)

В продолжение прежней работы (см. РЖХим, 1956, 32370) показано, что при взаимодействии тетрагидрофурана (**I**) с ClOCCOCl (**II**) в присутствии Zn образуется ди-(4-хлорбутил)-оксалат (**III**); в аналогичных условиях из **I** с хлорацетилацетоном (**IV**) образуется Zn-органич. соединение $(CH_3CO)_2CHZnCl \cdot C_4H_8O$ (**V**). К 72 *г* безводн. **I** добавляют небольшое кол-во Zn и 63 *г* **II**, нагревают 1 час (~ 100°), перегоняют в вакууме, выход **III** 38%, т. кип. 160—163°/1 *мм*, т. пл. 10,5° (из CH_3OH), $n^{20}D$ 1,4688, d_4^{20} 1,2192. Из 100 *мл* **I**, 13 *г* Zn и 27 *г* **IV** (1 час, 100°) получают **V**, выход 87%, т. пл. 78—82° (из тетрагидрофурана). При взаимодействии с водой **V** разлагается на ацетилацетон и **I**. Л. Влэдуц

22993. *Цис*-3-бром-, 1,2-дибензоилпропен. Бейли, Смит (*Cis*-3-bromo-1,2-dibenzoylpropene. Bailey Philip S., Smith John C.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 628—631 (англ.)

Описаны р-ции *цис*-3-бром-1,2-дибензоилпропена (**I**), синтезированного бромметилированием 2,5-дифенилфурана (**II**) и окислением полученного 3-бромметил-2,5-дифенилфурана (**III**) HNO_3. Восстановление **I** в разных условиях приводит к различным продуктам: с H_2 над Pt (из PtO_2) в CH_3COOH регенерируется **III**, а в спирте образуется *цис*-1,2-дибензоилпропен (**IV**); при восстановлении **I** Zn и CH_3COOH получена смесь 3-метил-2,5-дифенилфурана (**V**) и 1,2-дибензоилпропана (**VI**). **I** циклизуется в 3-формил-2,5-дифенилфуран (**VII**) при кипячении в абс. спирте; в то время как кипячение в 95%-ном спирте или в водн. диоксане превращает его в 4-бензоил-2-фенилфуран (**VIII**); присутствие в этих р-циях KOH, C_2H_5ONa или Na_2CO_3 приводит к образованию смол. **I** реагирует с 1 молем морфолина в эфир. р-ре, образуя через 40 мин. *транс*-1,2-дибензоил-3-морфолинопропен (**IX**), выход 81%, т. пл. 118—119° (из изопропилового эфира (**X**)); через 24 часа — смесь **VIII**, выход 40%, и **IX**, выход 44%, и через 60 час.— только **VIII**. При взаимодействии 1 моля **I** с 2 молями $N(C_2H_5)_3$ в эфир. р-ре образуются неидентифицированные в-ва. С р-ром 1 моля HBr в $CHCl_3$ **I** дает 3,5-дибромметил-2,5-дифенилфуран (**XI**), а с р-ром 2 молей HBr в течение 52 час.— 3-бром-4-бромметил-2,5-дифенилфуран, выход 13%, т. пл. 88—91° (из *изо*-C_3H_7OH). **IX** более устойчив, чем соответствующий *цис*-изомер (**IXa**); при попытках превращения **IX** и **IXa** на солнечном свету образуется **VIII**. **IX** восстанавливается Zn и CH_3COOH в 1,2-дибензоил-3-морфолинопропан (**XII**), выход 75%, т. пл. 82—85°; при гидрировании над Pt (из PtO_2) в спирте превращается в смесь **VI** и **XII**; а при взаимодействии с метанольным р-ром HCl образует **VII** (о механизме описанных р-ций см. Bailey, Lutz, J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 2232; РЖХим, 1955, 28873). К 0,23 моля **II** в 0,45 *л* CH_3COOH добавляют при 10° 0,25 моля $(CH_2O)_3$ и 130 *г* 30%-ного р-ра HBr в CH_3COOH, размешивают 2 часа при 10° и получают **III**, выход 75%, т. пл. 94—95° (из лигр.), образующий с морфолином хлоргидрат 3-морфолинометил-2,5-дифенилфурана, т. пл. 218—221°. К 45 *г* **III** в 150 *мл* C_2H_5COOH и 150 *мл* CH_3COOH при-

ливают при 0° смесь 36 *г* конц. HNO_3, 33 *мл* CH_3COOH и 38 *мл* C_2H_5COOH, через 50 мин. добавляют 1 *л* воды и извлекают эфиром **I**, выход 62%, т. пл. 81—82° (из **X**). 2 *г* **I** в 50 *мл* спирта гидрируют над Pt (из PtO_2), отгоняют спирт, приливают 250 *мл* 25%-ного р-ра $CaCl_2$ и извлекают эфиром **IV**, выход 0,65 *г*, т. пл. 60—62° (из *изо*-C_3H_7OH). К 3 *г* **I** в 75 *мл* CH_3COOH добавляют Zn-пыль и через 5 мин. выделяют **V**, выход 29%, т. пл. 52—55°, и **VI**, выход 27%, т. пл. 95—99° (из **X**). 1 *г* **I** и 50 *мл* абс. спирта кипятят 2 часа, оставляют на ночь и получают **VII**, выход 73%, т. пл. 88—90°. 1 *г* **I**, 20 *мл* диоксана и 10 *мл* воды кипятят 20 час., разбавляют водой и отделяют **VIII**, выход 80%, т. пл. 111—114° (из CCl_4). Р-р 6 ммолей **I** в 0,1 *л* $CHCl_3$, содержащем 0,5 *г* HBr, оставляют на 25 час., отгоняют р-ритель и получают **XI**, выход 50%, т. пл. 126—129° (из лигр.). Д. Витковский

22994. Продолжение исследований реакций галоидов с 1,2-дибензоилпропеном. Бейли, Смит, Фын Цзи-фынь (Further studies concerning the reactions of halogens with 1,2-dibenzoylpropene. Bailey Philip S., Smith John C., Fong Chi-Fun), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 8, 871—874 (англ.)

При прямом бромировании *транс*-1,2-дибензоилпропена (**I**) в эфирном р-ре 1 молем Br_2 через 3—5 мин. образуется нестойкий 1,2-дибензоил-1,2-дибромпропан (**II**), выход 52%, т. пл. 84—88°, теряющий при 20° или при действии спирт. р-ра KOH элементы HBr, превращаясь в *цис*-1-бром-1,2-дибензоилпропен (**III**); при бромировании в течение 28 час. получается 3-дибромметил-2,5-дифенилфуран (**IV**), выход 42%, т. пл. 126—128° (из *изо*-C_3H_7OH). **II** и **III** реагируют с HBr в р-ре $CHCl_3$, образуя 3 бром-4-бромметил-2,5-дифенилфуран (**V**), но только **II** превращается в **IV** при действии Br_2 и HCl в $CHCl_3$, из чего можно заключить, что **II** является промежуточным соединением при образовании **IV**. При хлорировании **I** в CCl_4 получен устойчивый 1,2-дибензоил-1,2-дихлорпропан (**VI**), превращающийся аналогично **II** в *цис*-1-хлор-1,2-дебензоилпропен (**VII**); **VI** и **VII** при действии HCl в среде $CHCl_3$ образуют 3-хлор-4-хлорметил-2,5-дифенилфуран (**VIII**), но аналога **IV** в продуктах хлорирования не обнаружено. **II** и **VI** дают с морфолином (**IX**) **III** или **VII** и *транс*-1,2-дибензоил-3-морфолинопропен (**X**). **III** и **VII** при действии **IX** также превращаются в **X**. Предположено, что образование **V** проходит через ряд обратимых превращений **III** $\overset{Br_2}{\rightleftarrows}$ $RCHBrCBr(CH_3)R \rightleftarrows RCBr = C(CH_3) \cdot R \rightleftarrows RCHBrC(=CH_2)R \rightleftarrows RCHBrCHRCH_2Br \rightleftarrows$ **V** (где $R = C_6H_5CO$); механизм образования **IV** не ясен. К р-ру 0,008 моля **I** в 50 *мл* CCl_4 приливают р-р 0,008 моля Cl_2 в 9 *мл* CCl_4, оставляют на 3 часа, отгоняют р-ритель и получают **VI**, выход 70%, т. пл. 101—102° (из CH_3OH). К кипящему р-ру 8,4 ммоля **II** или **VI** в 0,1 *л* спирта добавляют 0,009 моля KOH в 20 *мл* спирта, кипятят 30 мин. и получают **III**, т. пл. 84—86°, или **VII**, выход 87%, т. пл. 83—84° (из сп.). К 0,012 моля **II** или **VI** в 80 *мл* эфира добавляют 0,07 моля **IX**, через 0,5 часа приливают 0,1 *л* воды, извлекают эфиром, вымывают разб. HCl **X**, выход 16%, т. пл. 111—113° (из сп.), отгоняют эфир и получают **III** или **VII**, выход 87%, т. пл. 84—85° (из сп.). Смесь **II** (из 4 ммоля **I**) или эквивалентного кол-ва **III** и 0,004 моля HBr в 40 *мл* $CHCl_3$ оставляют на 70 часов и выделяют **V**, выход 49%, т-ра пл. 91—92° (из *изо*-C_3H_7OH). В р-р **II** (из 8 ммолей **I**) в 40 *мл* $CHCl_3$ добавляют 1 каплю Br_2, пропускают в течение 2 час. сухой HBr, оставляют на 26 час. и получают **IV**, выход 19%. В р-р 3 ммолей **VI** или **VII** в 30 *мл* $CHCl_3$ пропускают в течение 8 час. сухой HCl и получают **VIII**, выход 85 и 78%, т. пл. 74—75° (из *изо*-C_3H_7OH). Д. Витковский

22995. Исследование реакции нитрования производных фурана. Нисида, Сато, Сато (Studies on nitration of furan derivatives. Nishida Sumi, Sato Tomonori, Sato Yuzuru), Abstrs Kagakukenkyu-jo hokoku, 1955, 25, 24—25 (англ.)

При нитровании метилового эфира фуранкарбоновой к-ты (**I**) или фурфурола смесью HNO_3 и $(CH_3CO)_2O$ при низкой т-ре получены промежуточные продукты (нитроацетины; из **I**, т. пл. 104,5°), из которых при действии насыщ. р-ра соды при 20° элиминируется CH_3COOH и образуются метиловый эфир нитрофуранкарбоновой к-ты и диацетат нитрофурфурола. Д. В.

22996. О хлордибензофуранах. 1. Синтез 1,6- и 2,6-дихлордибензофуранов. Ямасиро, Мацуэда (クロルジフエニレンオキシド類について. 第 1 報. 1,6-及び2,6 ジクロルジフエニレンオキシドの合成. 山城誠止, 松枝澄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 4, 399—401 (япон.)

Восстановлением 2-нитро-2′-4-дихлордифенилового эфира (**I**) получен 2-амино-2′,4-дихлордифениловый эфир (**II**). При р-ции Зандмейера (разложение диазосоединения 50%-ной H_2SO_4) из **II** образуются 1,6-дихлордибензофуран (**III**) и 2-окси-2′,4-дихлордифениловый эфир (**IV**). Аналогично по р-ции Зандмейера из 2-амино-4,4′-дихлордифенилового эфира приготовлены 3,6-дихлордибензофуран (**V**) и 2-окси-4,4′-дихлордифениловый эфир (**VI**), а из 2,6-диаминодибензофурана (**VII**) — 2,6-дихлордибензофуран. Кипячение *о*-оксидифенилового эфира с 50—75%-ной H_2SO_4 не приводит к образованию дибензофурана. Хлорирование фенола (**VIII**) в CCl_4 р-ром Cl_2 в CCl_4 при 0° приводит к смеси *о*-хлор (**IX**) и *п*-хлорфенола (**X**) с выходом 97,5 *г* из 94 *г* **VIII**; при пропускании Cl_2 (9 час.) в расплав 94 *г* **VIII**; при 150—170° образуется 129 *г* смеси **XI** и **X**. 1,48 *г* сульфата **VII** превращают в хлоргидрат действием $BaCl_2$, добавляют 30 *мл* 3 н. HCl, диазотируют 0,82 *г* $NaNO_2$ при 0°, на другой день (обычная т-ра) кипятят с 50 *мл* 12%-ного водн. р-ра Cu_2Cl_2, перегоняют с паром и получают **VII**, выход 40,5%, т. пл. 149° (из сп.). Сплавляют 25 *г* **IX** с 11 *г* KOH, вводят 37 *г* 2,5-дихлорнитробензола, нагревают 7 час. при 170—180°, разгонкой выделяют **I**, выход 63%, т. кип. 200—254°/20 *мм*, т. пл. 62° (из CH_3OH). 25 *г* **I** в 250 *мл* CH_3OH кипятят с 60 *г* $SnCl_2$ в 70 *мл* конц. HCl до растворения, отгоняют р-ритель, подщелачивают 78 *г* Na_2CO_3 и 94 *мл* 10%-ного NaOH, извлекают C_6H_6, удаляют C_6H_6, остаток обрабатывают 9,2 *мл* конц. HCl, получают хлоргидрат **II**, выход 95%, т. пл. 167° (из разб. HCl). К р-ру 20 *г* **II** в 30 *мл* ацетона + 15 *мл* конц. HCl + 50 *мл* ледяной воды при 0° добавляют 47 *мл* 10%-ного $NaNO_2$, перемешивают 5 час. при 0°, добавляют 300 *мл* 50%-ной H_2SO_4, кипятят до прекращения выделения N_2, отгоняют с паром, в-во обрабатывают р-ром 0,5 *г* NaOH в CH_3OH при нагревании, из нерастворившегося осадка выделяют **III**, выход 7,7%, т. пл. 135° (из CH_3OH) из щел. р-ра подкислением выделяют **IV**, выход 7,5%, т. пл. 66° (из CH_3OH). Аналогично получены **V**, выход 19,5%, т. пл. 185° (из сп.), и **VI**, выход 15%, т. пл. 74° (CH_3OH). Л. Яновская

22997. Исправления к статье Делепина, Амьяра, Бадоке, Компаньона, Оро, Жака, Вильмара «О димере кротонового альдегида и его производных».— (Erratum), Ann. chimie, 1955, 10, mars-avril, 388 (франц.)

К РЖХим, 1956, 25673. В статье указано «censées contenir l'isomére *cis* de l'acide, F. 92° qui est *trans* diméthylé; должно быть: censées contenir un isomère de l acide F. 92°. М. А.

22998. Исследование по синтезу γ-пиронов. Гуан, Филбин, Уилер (Studies in the synthesis of γ-pyrones. Gowan J. E., Mrs., Philbin E. M.,

Wheeler T. S.), Scient. Proc. Roy. Dublin Soc., 1956, 27, № 6, 185—192 (англ.)
Обзор. Библ. 24 назв.

22999. **Некоторые хлорированные производные флороглюцина. Ллойд, Уолли** (Some chlorinated derivatives of phoroglucinol. Lloyd G., Whalley W. B.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3209—3212 (англ.)

Взаимодействие PCl_5 с 2,4,6-триметоксифенилуксусной к-той (**I**) приводит к образованию 3-хлор-2,4,6-триметоксифенилацетилхлорида (**II**), при конденсации которого с резорцином (**III**) образуется 3′-хлор-2,4-диокси-2′,4′,6′-триметоксидезоксибензоин (**IV**). Из **IV** через 3′-хлор-2-карбэтоксиметокси- (**V**) и 3′-хлор-2-карбоксиметокси-4,2′, 4′, 6′-тетраметоксидезоксибензоин (**VI**) получают 3-(3-хлор-2,4,6-триметоксибензил)-6-метоксикумарон (**VII**). Строение этих в-в подтверждено гидролизом **II** до 3-хлор-2,4,5-триметоксифенилуксусной к-ты (**VIII**), т. пл. 168° (из CH_3OH), окислением **VIII** Cr_2O_3 до 3-хлор-2,4,6-триметоксибензальдегида (**IX**), т. пл. 120°, полученного встречным синтезом, и превращением последнего в 3-хлор-2,4,6-триметоксибензойную к-ту (т. пл. 185—186° (из воды)). При действии PCl_5 на 2,4,6-триметоксибензойную к-ту вместо ее хлорангидрида (**X**) образуется триметиловый эфир (**XI**) флюроглюцина. Из $SOCl_2$ и 2,4,6-триметоксифенилглиоксиловой к-ты (**XII**) получают **X**, дающий при конденсации с **III** 2,4-диоксифенил-2,4,6-триметоксифенилкетон (**XIII**). **II** (из 12,5 *г* **I** и 17 *г* PCl_5) в 50 *мл* $C_6H_5NO_2$ прибавляют при 10° к 10 *г* **III** и через 24 часа получают **IV**, выход 12 *г*, т. пл. 175° (из CH_3OH). Нагреванием 1 час 10 *г* **IV** с избытком CH_3J и 10 *г* K_2CO_3 в 100 *мл* ацетона получают 8 *г* 3′-хлор-2-окси-4,2′,4′,6′-тетраметоксидезоксибензоина (**XIV**), т. пл. 169° (из ацетона). Из 5 *г* **XIV**, 1,05 моля $BrCH_2COOC_2H_5$ и 10 *г* K_2CO_3 в 100 *мл* кипящего ацетона получают **V**, выход 4,5 *г*, т. пл. 120° (из сп.). 5 *г* **V** гидролизуют 100 *мл* 2 н. р-ра NaOH в водн. CH_3OH до **VI**, выход колич.; т. пл. 207° (из бзл.). Кипячением 2 *г* **VI** в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ с 5 *г* CH_3COONa получают **VII**, выход 1,5 *г*, т. пл. 131° (из CH_3OH). Р-р 1 *г* **VII** в 75 *мл* CH_3COOH гидрируют над Pd/C и выделяют 0,2 *г* 3-(3-хлор-2,4,6,1триметоксибензил)-2,3-дигидро-6-метоксикумарон (**XV**), т. пл. 92°; гидрированием 20 час. 2 *г* **VII** в 100 *мл* спирта над 10 *г* скелетного Ni получают 0,5 *г* **XV**. Из 1 *г* **XI** в 50 *мл* $CHCl_3$ с 4 *г* PCl_5 через 3 часа при 20° получают 2-хлор-1,3,5-триметоксибензол (**XVI**), выход 1,1 *г*, т. пл. 93° (из петр. эф.). Смесь 1 *г* **XVI** в 25 *мл* эфира, 1 *г* $ZnCl_2$ и 2 *мл* HCN насыщают HCl и получают **IX**, выход 0,5 *г*, т. пл. 122°; оксим, т. пл. 192° (из сп.); 1,2 *г* **IX** восстанавливают по Клеменсену до 3-хлор-2,4,6-триметокситолуола, выход 0,6 *г*, т. пл. 95° (из сп.). 0,7 *г* **IX**, 0,5 *г* CH_3COONa, 1 *г* гиппуровой к-ты и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час при 100° и получают азлактон (**XVII**), т. пл. 161° (из водн. сп.). 0,7 *г* **XVII** в 100 *мл* 10%-ного р-ра NaOH кипятят 6 час. и выделяют 3-хлор-2,4,6-триметоксифенилпировиноградную к-ту (**XVIII**), выход 0,35 *г*, т. пл. 115° (из воды). Обработкой р-ра 0,25 *г* **XVIII**, в 30 *мл* 3%-ного р-ра NaOH 4 *мл* 50%-ной H_2O_2 при 0° получают **VIII**, выход 0,2 *г*. Р-р 1 *г* **XI** в 50 *мл* эфира обрабатывают при 0° 1,5 *мл* SO_2Cl_2, отгоняют эфир и получают 1,5 *г* 2,4-дихлор-1,3,5-триметоксибензола (**XIX**), т. пл. 129° (из CH_3OH). Из 3 *г* **XI** в 25 *мл* $CHCl_3$ с 10 *г* PCl_5 выделяют 4,2 *г* **XIX**. Прибавляют 3 *мл* SO_2Cl_2 к р-ру 2 *г* флорглюцинальдегида в 50 *мл* эфира при 0° и получают 3 *г* 3,5-дихлор-2,4,6-триоксибензальдегида (**XX**), т. пл. 142° (из петр. эф.); оксим, т. пл. 178° (разл.; из водн. сп.). Метилируют 1 *г* **XX** и получают 3.5-дихлор-2,4,6-триметоксибензальдегид (**XXI**), выход 100°, т. пл. 115° (из петр. эф.); оксим, т. пл. 202° (из водн. сп.). Восстановлением 1 *г* **XXI** по Клеменсену получают 0,8 *г* 3,5-дихлор-2,4,6-триметокситолуола, т. пл. 98° (из водн. CH_3OH). Из 10 *г* 2,4,6-триокси-3-метилбензальдегида получают 2,4,6-триметокси-3-метилбензальдегид, т. пл. 84° (из петр. эф.); оксим, т. пл. 160°. К суспензии 5 *г* **XII** в 25 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 2 *г* $SOCl_2$; через 24 часа при 20° отгоняют $CHCl_3$, остаток растворяют в 15 *мл* $C_6H_5NO_2$ при 0° р-р прибавляют к 10 *г* **III** и 5 *г* $AlCl_3$ в 25 *мл* $C_6H_5NO_2$; через 48 час. получают **XIII**, выход 7 *г*, т. пл. 160° (из водн. CH_3OH). **XIII** метилируют в 2,4-диметоксифенил-2,4 6-триметоксифенилкетон (**XXII**), т. пл. 142° (из CH_3OH). Из 2,4-диметоксибензоилхлорида и флороглюцина в $C_6H_5NO_2$ получают 2,4-диметоксифенил-2,4,6-триоксифенилкетон, т. пл. 176° (из водн. CH_3OH), дающий при метилировании **XXII**. Т. Краснова

23000. **Синтезы в группе хромонов. Часть XXXII. Синтез текторигенина. Кагал, Кармаркар, Венкатараман** (Synthetical experiments in the chromone group. Part XXXII. A. synthesis of tectorigenin. Kagal S. A., Karmarkar S. S., Venkataraman K.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A44**, № 1, 36—41 (англ.)

Синтезирован аглюкон текторидина — текторигенин (5,7,4′-триокси-6-метоксиизофлавон) (**I**). Из иретола (**II**) и *n*-нитробензилцианида (**III**) по Гёшу получен 2,4,6-триокси-3-метоксифенил-4-нитробензилкетон (**IV**). **IV** при помощи этилортоформиата (**V**) превращают в 5,7-диокси-6-метокси-4′-нитроизофлавон (**VI**). Строение **VI** доказано метилированием до 5,6,7-триметокси-4′-нитроизофлавона (**VII**). Изомерный **VII** 5,7,8-триметокси-4′-нитроизофлавон (**VIII**) получен аналогичным путем из 2,5-диметоксирезорцина (**IX**) и **III**, через 2,4-диокси-3,6-диметоксифенил-4-нитробензилкетон (**X**) и 7-окси-5,8-диметокси-4′-нитроизофлавон (**XI**). **VI** был восстановлен действием Zn в CH_3COOH до 5,7-диокси-6-метокси-4′-аминоизофлавона (**XII**). Диазотирование **XII** и последующий гидролиз приводят к **I**. Эфирный р-р **II**, **III** и $ZnCl_2$ (8 *г* : 8 *г* : 8 *г*) насыщают HCl при 0°; через 48 час. (0°) декантацией отделяют хлоргидрат кетимина и кипятят его 5 час. в 300 *мл* воды + несколько капель HCl, получают **IV**, выход 7,8 *г*, т. пл. 220° (из сп.). 2 *г* **IV**, 16 *мл* C_6H_5N. 1 *мл* $C_5H_{11}N$ и 10 *мл* **V** кипятят 8 час. и получают **VI**, выход 0,5 *г*, т. пл. 307° (разл., из лед. CH_3COOH). **VI** метилируют $(CH_3)_2SO_4$ (12 час.) и получают **VII**, т. пл. 233° (из разб. ацетона). К 0,2 *г* **VI** и 0,4 *г* Zn-пыли в 40 *мл* спирта добавляют 4 раза каждые 30 мин. по 1 *мл* лед. CH_3COOH, кипятят 0,5 часа, фильтруют горячий р-р, упаривают до 5 *мл* и добавляют воду. Выпавший осадок растворяют в $CHCl_3$, насыщают HCl и отделяют хлоргидрат **XII**, основание **XII**, т. пл 221° (разл.; из сп.). К 0,16 *г* **XII**, 8 *мл* воды и 1,6 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют при 0° 0,7 *г* $NaNO_2$, через 0,5 часа избыток HNO_2 удаляют $CO(NH_2)_2$, р-р выливают в кипящую смесь 16 *мл* воды и 8 *мл* конц. H_2SO_4, кипятят до отрицательной пробы с *β*-нафтолом, охлаждают, разбавляют водой, оставляют на 12 час.; образовавшийся осадок экстрагируют кипящим этилацетатом, полученный р-р пропускают через колонку с Флорекс *XXX* и получают **I**, т. пл. 227° (из сп.); триацетат, т. пл. 190—191° (из этилацетата-*н*-C_6H_{14}). Из 4 *г* **IX** и 4 *г* **III** (1 *г* $ZnCl_2$) получают **X**, т. пл. 174° (из сп.). Из 1,4 *г* **X** в 15 *мл* C_5H_5N (15 *мл* **V**, 1 *мл* $C_5H_{11}N$, 0,5 часа) получают **XI**, выход 0,7 *г*, т. пл. 312° (разл.; из лед. CH_3COOH); **VIII**, т. пл. 181° (из разб. ацетона). Часть XXXI см. РЖХим, 1956, 35890. И. Леви

23001. **Синтез флаванонов. VIII. Синтез и оптическое разделение 6-аминофлаванонов. Фудзисэ, Касахара, Сато** フラバノン類の合成。第8報．6アミノフラバノン類の合成並びに光學分割． 藤瀬新一郎, 笠原晃，佐藤浩一）．日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 4, 431—435 (япон.)

14*

В продолжение прошлой работы (см. сообщение VII, РЖХим, 1956, 43157) конденсацией 2-окси-5-ацетаминоацетофенона (**I**) с бензальдегидом (**II**), анизальдегидом, вератровым альдегидом, пипероналем, *n*-оксибензальдегидом, ванилином и 3-метокси-4-бензилоксибензальдегидом получены халконы (**III**). При кипячении **III** с разб. HCl образовались хлоргидраты (ХГ) флаванонов, из которых посредством CH_3COONa выделены флаваноны (**IV**). Восстановлением 2′-окси-5′-нитро-3,4-метилендиоксихалкона (**V**) получен 2′-окси-5′-амино-3,4-метилендиоксихалкон (**VI**), ацетилирование которого привело к **III** (R′, R″ = $-OCH_2O-$), идентичному с полученным вышеописанным путем. **IV** (R′, R″ = $-OCH_2O-$) (**IVa**) приготовлен также восстановлением 6-нитро-3′,4′-метилендиоксифлаванона. Попытки оптич. разделения **IV** с помощью солей с *D*-камфорсульфоновой к-той не имели успеха. Действием янтарного ангидрида (**VII**) на **IV** (R′ = R″ = H) (**IVб**) получен 6-(β-карбоксипропиоамино)-флаванон (**VIII**), действием бруцина (**IX**) на **VIII** удалось получить две бруциновые соли с $[\alpha]^{18}D - 32,7°$ (CH_3OH) (**X**) и с $[\alpha]^{26,2}D - 16,1°$ (CH_3OH) (**XI**). При разложении **X**, однако, выделен **VIII** с $[\alpha]^{18,1}D + 0°$ (ацетон), по-видимому за счет легкой рацемизации (+)-**VIII**. Разложение **XI** дало **VIII** с т. пл. 200—204° и $[\alpha]^{25,6}D - 15,1°$ (ацетон). К 0,9 *г* **I** и 0,5 *г* **II** в 10 *мл* спирта при 30—40° понемногу добавляют 50%-ный р-р 2 *г* KOH, перемешивают 10 мин. при 30—40°, оставляют на 12 час. при обычной т-ре, получают **III** (R′ = R″ = H), выход 35%, т. пл. 193—194° (из сп.); аналогично получены **III** (даны R′, R″, выход в %, т. пл. °C): OCH_3, H, 32, 174—175; OCH_3, OCH_3, 40, 177—178; $-OCH_2O-$, 33, 203—204; OH, H, 40, 163—164; OH, OCH_3, 40, 165—166; $OCH_2C_6H_5$, OCH_3, 54, 171—172; 1 *г* **III** (R′ = R″ = H) в 50 *мл* спирта кипятят с 4 *мл* 12%-ной HCl 24 часа, удаляют спирт в вакууме, получают ХГ **IVб**, выход 0,6 *г*, т. пл. 202—205°. Аналогично получены ХГ **IV** (даны R′, R″, выход в %, т. пл. в °C): OCH_3, H, 45, 210—211; OCH_3, OCH_3, 37, 197—199; $-OCH_2O-$, 54, 215; OH, H, 30, 240—245; OH, OCH_3, 42, 207; $OCH_2C_6H_5$, OCH_3, 40, 177. К р-ру 1 *г* ХГ **IVб** в 100 *мл* воды добавляют водн. р-р 0,5 *г* CH_3COONa; извлекают смесью C_6H_6-петр. эфир, получают **IVб**, т. пл. 138—139°; пикрат, т. пл. 157°; N-ацетильное производное, т. пл. 180—181°. Аналогично получены **IV** (даны R′, R″, т. пл. в °C (разл.), т. пл. в °C пикрата, т. пл. в °C N-ацетильного производного): OCH_3, H, 140—141, 172—174, 192—193; OCH_3, OCH_3, 155, 176, 197; $-OCH_2O-$, 163—164, 149, 215—217; OH, H, 100—101, 164—165, 163—164; OH, OCH_3, 177, 195—196, 153—154; $OCH_2C_6H_5$, OCH_3, 141—142, 155—157, 213. К 0,8 *г* **V** в 20 *мл* лед. CH_3COOH при 50—60° прибавляют р-р 1 *г* $SnCl_2$ в 5 *мл* конц. HCl, перемешивают 3 часа, добавляют 30 *мл* воды, пропускают H_2S, фильтрат подщелачивают, получают 0,3 *г* **VI**, т. пл. 160—161° (из сп.). Аналогично получен также **IVa**. 1,2 *г* **IVб** в 50 *мл* C_6H_6 перемешивают с 0,55 *г* **VII**, получают 1,6 *г* **VIII**, т. пл. 202° (из разб. CH_3COOH). 5 *г* **VIII** и 5 *г* **IX** растворяют в 50 *мл* CH_6OH, получают 0,4 *г* **X**, т. пл. 168—169° (из CH_3OH-ацетона); из маточного р-ра при стоянии выделились кристаллы **XI**, выход 0,7 *г*, т. пл. 122,5—124° (из CH_3OH-ацетона).

Л. Яновская

23002. Развитие синтезов изофлавонов. Бейкер, Оллис (Developments in the synthesis of isoflavones. Baker W., Ollis W. D.), Scient. Proc. Roy. Dublin Soc., 1956, **27**, № 6, 119—128 (англ.)

Описан новый метод получения изофлавонов взаимодействием в пиридине 2-оксидезоксибензоинов с этоксалилхлоридом (**I**), щел. гидролизом в мягких условиях образующихся 2-карбэтоксиизофлавонов и последующим декарбоксилированием соответствующих к-т (РЖХим, 1954, 12701). Метод применен к синтезу дайдзеина, ψ-бантигенина, генистеина, прунетина и биоханина А, полученных с выходами 60—75%; позволяет применение в сравнительно больших масштабах, дает хорошие результаты с полиоксидезоксибензоинами (**II**) и не требует предварительной защиты OH-групп и их последующего деалкилирования, по-видимому вследствие того, что в самом начале р-ции OH-группы этерифицируются **I** и гидролизуются при выделении продуктов р-ции; если исходные **II** содержат несимметрично расположенные OH-группы, способные к циклизации, образуются оба возможных изомера, как напр., в случаях синтеза пригенина и текторигенина.

Д. Витковский

23003. Получение некоторых неполных метиловых эфиров флавонола. Ананд, Гупта, Панкаджамани, Сешадри (Preparation of certain partial methyl ethers of flavonols. Anand N. K., Gupta S. R., Pankajami K. S., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C)15**, № 5, B263 (англ.)

Синтезированы неполные метиловые эфиры флавонола: 7′4′-диметокси-3,5-3′-триоксифлавон, т. пл. 229—230° — частичным деметилированием с $AlCl_3$ в нитробензоле 3,7,4′-триметокси-5,3-диоксифлавона; 3,7,4′-триметокси-5,3′,6′-триоксифлавон — окислением 3,5,7,4′-тетраметоксифлавона персульфатом и последующим деметилированием с HBr в CH_3COOH продукта окисления. 3-метокси-5,7,3′, 4′-тетраоксифлавон (**I**) получен при метилировании 7-глюкозидо-3,5,3′, 4′-тетраоксифлавона в р-ре бората и последующем гидролизе. При этилировании **I** выделен 3-метокси-5,7,3′, 4-тетраэтоксифлавон, строение которого доказано независимым синтезом. 8-моноглюкозидо-3,5,7,3′, 4′-пентаоксифлавон (**II**) получен из цветов *Hibiscus vitifolius*. При метилировании **II** в р-ре буры и последующем гидролизе получен 3,7′-диметокси-5,8, 3′,4′-тетраоксифлавон, из которого при частичном деметилировании легко можно получить 7-метокси-3,5,8,3′,4′-пентаоксифлавон.

Л. Иванова

23004. Алюминиевые комплексы флавонолов. Баллантайн, Уолли (Aluminium complexes of flavonols. Ballantine J. A., Whalley W. B.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3224—3226 (англ.)

Исследован ряд производных флавона (**Ia—е**). Взаимодействием 2-ацетил-*n*-крезола (**II**) с *o*-$CH_3OC_6H_4CHO$ (**III**) и C_6H_5CHO (**IV**) получены соответственно 2′-окси-2-метокси-5′-метил-(**V**) и 2′-окси-5′-метилхалкон (**VI**), которые переведены в **Ia** и **Iб** соответственно. Метилированием **Ia** получен **Iв**, а деметилированием **Ia** и **Iв** — **Iг**. С $AlCl_3$ **Ia**, **Iв** и **Iг** дают Al-комплекс (**VII**), а **Iд** — Al-комплекс (**VIII**). Получены сульфаты (С) **Iб** и **Ie**. Осуществить дегидратацию **Iг** с замыканием в циклич. систему гомоптерокаприна не удалось. К р-ру 5 *г* **II** и 8 *г* **III** в 20 *мл* спирта добавляют 10 *г* KOH в 10 *мл* воды, через 2 часа подкисляют и получают **V**, выход 7 *г*, т. пл. 103° (из CH_3OH). Аналогично из 5 *г* **I** и 8 *г* **IV** получают **VI**, выход 6 *г*, т. пл. 110° (из CH_3OH). К р-ру 5 *г* **V** в 100 *мл* 30%-ной NaOH при 30° добавляют 100 *мл* H_2O_2, через 0,5 часа подкисляют и отделяют **Ia**, выход 5,2 *г*, т. пл. 200° (из CH_3OH). Аналогично из 1 *г* **VI** получают **Iб**, выход 0,6 *г*, т. пл. 197°; С, т. пл. ~120° (разл.); 2′-окси-6-метилфлавон; С, т. пл. 226° (разл.). Метилируют **Ia** в ацетоне дей-

ствием $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии K_2CO_3 и получают **Iв**, выход 100%, т. пл. 124° (из CH_3OH). Кипятят 1 час 5 *г* **Ia** или **Iв** с 25 *мл* HJ (*d* 1,7) и CH_3COOH и отделяют **Iг**, выход 4,5 *г*, т. пл. 200° ((из CH_3OH); диацетат, т. пл. 128° (из водн. CH_3OH). Нагревают 4 часа при 100° 1 *г* **Iв** в 30 *мл* $C_6H_5NO_2$ с 4 *г* $AlCl_3$, отгоняют

I а R = OH, R′ = OCH_3, R″ = CH_3; б R = OH, R′ = H, R″ = CH_3; в R = R′ = OCH_3, R″ = CH_3; г R = R′ = OH, R″ = CH_3; д R = R′ = OH, R″ = H; е R = H, R′ = OH, R″ = CH_3

с паром $C_6H_5NO_2$ и получают **VII**, выход 0,6 *г*, т. пл. >330° (из бзл.). Аналогично **Ia** и **Iг** дают **VII**, а **Iд** — **VIII**, т. пл. >330° (из бзл.). Р. Журин

23005. **Алкилирование производных 5-нитро-1,3-диоксана.** **Экштейн, Урбанский** (On the alkylation of derivatives of 5-nitro-1,3-dioxane. Eckstein Z., Urbański T.), Bull. Acad. polon. sci., 1955, **3**, № 9, 489—491 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 54445.

23006. **Реакция α-метилстирола с формальдегидом.** **Битс, Эссен** (The reaction of α-methyl styrene with formaldehyde. Beets M. G. J., Essen H. van), Chemistry and Industry, 1956, № 27, 716—717 (англ.)

В продолжении предыдущих работ (Beets, M. G. J., Recueil trav. chim. Pays-Bas., 1951, **70**, 20) изучена р-ция α-метилстирола (**I**) с формалином в присутствии конц. H_2SO_4. 4-час. нагреванием 4 молей **I** с р-ром 8 молей CH_2O (**II**) 2,67 моля $(CH_2O)_3$ и 160 *г* H_2SO_4 при 90° и последующей перегонкой при 0,1 *мм* получают: 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан (**III**), т. пл. 39°; 4-фенил-2,3-дигидро-6Н-пиран (**IV**), т. пл. 62—62,5°, и 9-фенил-1,3,6-триоксадекагидронафталин (**V**), выход 46,5 *г*, т. пл. 125,3—125,7°. Обработка **IV** водн. р-ром **II** при 90° в присутствии H_2SO_4 приводит к образованию **V** с выходом 50%. Т. Краснова

23007. **Сульфирование *трет*-бутилзамещенных тиофена.** **Гольдфарб Я. Л., Антик Л. В., Константинов П. А.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 5, 624—626

Показано, что при сульфировании 2,5-ди-*трет*-бутилтиофена (**I**), 2-метил-3,5-ди-*трет*-бутилтиофена (**II**) и 2-метил-5-*трет*-бутилтиофена (**III**) 1,3—1,4 молями SO_3 образуются соответствующие моно-β-сульфокислоты, причем сульфирование **II** сопровождается отщеплением $C(CH_3)_3$-групп в положение 3. При сульфировании **I** избытком SO_3 (5 : 1 моля) вытесняется одна из $C(CH_3)_3$-групп и образуется дисульфокислота, в которой одна из SO_3H-групп находится в α-положении. 0,015 моля **I** и 0,015 моля пиридин-*бис*-сульфотриоксида встряхивают 14 час., добавляют 20 *мл* воды, 6,4 *г* Na_2CO_3, выход Na-соли 3-сульфокислоты **I** (**IV**; к-та **V**) ~50%. **IV** получена также (с 75% выходом) при добавлении к 28,7 *г* **I** в 60 *мл* безводн. дихлорэтана (**VI**) 34 *г* 48% р-ра SO_3 в **VI** (размешивание 20 мин., 18°, выдержка 40 мин.) с последующим добавлением 200 *г* воды со льдом и Na_2CO_3; *n*-толуидиновая соль **V**, т. пл. 193—194° (из воды). 3-сульфохлорид **V**, т. пл. 91—92,5° (из гептана). Строение **V** доказано гидролизом **IV** (из 5 *г* **V**) с выделением **I** при нагревании с 60 *мл* H_3PO_4 (*d* 1,633) при 135—140° и идентификацией **I** через 3,4-дибромпроизводное **I**, т. пл. 62—63,5°. К 0,5 моля **I** в 200 *мл* безводн. **VI** добавляют 2,5 моля SO_3 в 200 *г* **VI**, размешивают (1,5 часа 18—20°), выдерживают 40 мин., выливают на 700 *г* льда, добавляют *n*-толуидин в HCl, выход дитолуидиновой соли *трет*-бутилтиофен-дисульфокислоты (**VII** к-та) 47%, т. пл. 237—238° (разл., из воды). α-Положение одной из SO_3H группы в **VII** установлено выделением при гидролизе **VII** (нагревание с H_3PO_4 при 180—190°) α-*трет*-бутилтиофена (**VIII**) (т. кип. 162—163°, $n^{20}D$ 1,4980), строение которого доказано образованием 5-*трет*-бутилтиофенальдегида-2, т. пл. 135—137°/25 *мм*, $n^{20}D$ 1,5468; семикарбазон, т. пл. 215—216°; оксим, т. пл. 121—122°. Формилирование **VIII** осуществлено по ранее описанной методике (Wesbon A. N., Michaels B. J., J. Amer. Chem Soc., 1950, **72**, 1422). К 0,02 моля **II** в 10 *мл* безводн. **VI** добавляют 4,35 *г* 48% р-ра SO_3 в **VI** (5 мин. 10—12°), выдерживают 40 мин., обрабатывают дальше как при получении **VII**, выход *n*-толуидиновой соли 2-метил-5-*трет*-бутилтиофен-3-сульфокислоты (**IX**) 13,6%, т. пл. 184,5—185,5° (из воды). Положение сохранившейся $(CH_3)_3C$-группы в **IX** доказано образованием той же **IX** (с выходом 61,5%) при аналогичном сульфировании **III**. Положение SO_3H-группы в **III** специально не исследовано, но авторы считают положение 3 по пространственным соображениям более вероятным. Л. Влэдуц

23008. **Открытие и значение реакции Манниха.** **Мерц** (Die Entdeckung und Bedeutung der Mannich-Reaktion. Merz K. W.), Pharmazie, 1956, **11**, № 8, 505—515 (нем.)

Обзор литературы о применении р-ции Манниха для синтеза важных, главным образом, N-содержащих гетероциклич. соединений. Библ. 46 назв. Ю. Розанов

23009. **О димере N-винилпирролидона и 1,1-*бис*-(1′-пирролидонил)-этане.** **Брейтенбах, Галиновский, Несвадба, Вольф** (Über ein dimeres N-Vinylpyrrolidon und das 1,1-Bis-(1′-pyrrolidonyl)-äthan. Breitenbach J. W., Galinovsky F., Nesvadba H., Wolf E.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 4, 580—592 (нем.)

При кратковременном действии сухого HCl на N-винилпирролидон (**I**) последний димеризуется в 1,3-*бис*-(1′-пирролидонил)-бутен-1 (**II**), строение которого подтверждено, помимо данных ИК- и УФ-спектров, каталитич. гидрированием **II** в 1,3-*бис*-(1′-пирролидонил)-бутан (**III**). При восстановлении **III** $LiAlH_4$ образуется 1,3-*бис*-(1′-пирролидил)-бутан (**IV**), который получен также встречным синтезом из 1,3-дибромбутана (**V**) и пирролидина (**VI**), тогда как 1,4-*бис*-(1′-пирролидил)-бутан (**VII**), синтезированный из хлоргидрата тетраметилендиамина (**VIII**) и 1,4-дийодбутана (**IX**), оказался неидентичным **IV**. Окисление **II** приводит к α-(1-пирролидонил)-пропионовой к-те (**X**), одновременно в продуктах окисления найдены α-пирролидон (**XI**) (как продукт декарбоксилирования α-пирролидон-N-карбоновой к-ты), гидролизуемый далее в хлоргидрат γ-аминомасляной к-ты (**XII**), и, по-видимому, β-(1-пирролидонил)-масляная к-та (**XIII**). Встречный синтез **X** осуществлен на основе пирролидоннатрия (**XIV**) и α-бромпропионового эфира (**XV**) с последующим гидролизом образующегося этилового эфира **X** (**XVI**). При действии на **I** водн. HCl происходит выделение HC_3CHO и образование 1,1-*бис*-(1′-пирролидонил)-этана (**XVII**), строение которого подтверждено, помимо данных ИК-спектра, дальнейшим гидролизом с образованием CH_3CHO и **XII**, а также встречным синтезом из **I** и **XI** и из **XI** и CH_3CHO. Для объяснения описанных превращений **I** предложен механизм катионной полимеризации. Приведены краткие данные по кинетике разложения **I** и **XVII** в кислом р-ре. В 10 *г* перегнанного в токе N_2 **I** пропускают сухой HCl 10 сек., оставляют при ~ 0° и отделяют **II**; дополнительное кол-во в-ва получают при кристаллизации перегнанного (т. кип. 145—150°/0,02 *мм*) маточного р-ра, выход **II** 90,9%, т. пл. 75° (из ацетона). 0,5 *г* **II** в 10 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют над 0,1 *г*

PtO_2 (51,4 *мл* H_2), из упаренного фильтрата с колич. выходом выделяют **III**, т. кип. 130—135°/0,02 *мм*. 0,97 *г* **III** и 1 *г* $LiAlH_4$ в 60 *мл* абс. эфира кипятят 7 час. и выделяют **IV**, выход 95%, т. кип. 120—125°/12 *мм*; дипикрат (в эфир. р-ре), т. пл. 144—145° (из CH_3OH-ацетона). 5 *г* **VI** и 7,6 *г* **V** в 20 *мл* CH_3OH кипятят 4 часа, добавляя постепенно р-р 4 *г* KOH в CH_3OH и выделяют **IV**. К 0,2 *г* **VIII** и 0,77 *г* **IX** в 20 *мл* эфира добавляют по каплям 0,12 *г* NaOH в 1 *мл* воды, кипятят 1 час, добавляют такое же кол-во щелочи и снова кипятят 1 час, эфирный слой извлекают разб. HCl и обработкой щелочью выделяют **VII**, т. кип. 120°/10 *мм*; пикрат, т. пл. 155—156° (из ацетона — CH_3OH). Смесь 2 *г* **II** в 10 *мл* 2 н. H_2SO_4 и 2,4 *г* CrO_3 в 10 *мл* воды кипятят 1,5 часа, обрабатывают избытком горячего $Ba(OH)_2$, из слабощел. фильтрата эфиром извлекают 0,09 *г* в-ва, т. кип. 120—125°/10 *мм*, которое с разб. HCl (1 : 1) дает **XII** · HCl, т. пл. 132—133° (из сп.-эф.); щел. фильтрат подкисляют HCl, извлекают эфиром 48 час. и выделяют 0,1 *г* **XI** и 0,54 *г* **XIII**, т. кип. 130—135°/0,02 *мм*, т. пл. 140—142° (из ацетона-эф.); при медленном испарении последнего маточного р-ра собирают **X**, т. пл. 127—129° (из ацетона). 0,7 *г* **XIV** и 1,4 *г* **XV** в 20 *мл* абс. C_6H_6 встряхивают 3 часа, фильтруют, р-ритель удаляют, остаток — **XVI**, выход 0,5 *г*, т. кип. 110°/0,01 *мм*. **XVI** кипятят 3 часа с 0,1 *г* NaOH в 10 *мл* абс. спирта, подкисляют, упаривают и $CHCl_3$ извлекают **X**, выход 20%. К 5 *г* **I** в 20 *мл* абс. эфира добавляют 0,41 *мл* воды и 0,1 *мл* конц. HCl, смесь встряхивают до просветления и выдерживают при 0° ~24 часа, отделяют **XVII**, выход 91%, т. пл. 87,5—88,5° (из ацетона-эф.). В смесь 1,11 *г* **I** и 0,865 *г* **XI** кратковременно пропускают HCl (газ), выход **XVII** 55,5%; смесь 7,86 *г* **XI**, 1,85 *г* CH_3CHO, 6 *мл* воды и 0,3 *мл* конц. HCl кипятят 4 часа, нейтрализуют NaOH и перегонкой в вакууме выделяют 5,14 *г* **XVII**. С. Гурвич

23010. Гетероциклические имины и амины. Часть IV. Имидины из 3,4,5,6-тетрагидрофталевой кислоты и *цис*-гексагидрофталевой кислоты. Необычное дегидрирование. Фиккен, Линстед (Heterocyclic imines and amines. Part IV. Imidines from 3,4,5,6-tetrahydrophtalic acid and *cis*-hexahydrophthalic acid. An unusual dehydrogenation. Ficken G. E., Linstead R. P.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3525—3529 (англ.)

3,4,5,6-тетрагидрофталонитрил (**I**) легко присоединяет NH_3 в присутствии следов CH_3ONa, образуя 3,4,5,6-тетрагидрофталимидин (**II**). *Цис*-гексагидрофталонитрил (**III**) в этих условиях не реагирует с NH_3, однако при действии р-ра $NaNH_2$ в формамиде образует *цис*-гексагидрофталимидин (**IV**), который получается также при аналогичной р-ции из *транс*-гексагидрофталонитрила (**V**). Структура **II** подтверждена гидролизом (кратковременное кипячение с водой) до Δ^8-гексагидро-1-имино-3-оксоизоиндола (**VI**) и образованием тетрагидрофталимида при кипячении **VI** с водой в течение 8 час. **VI** получен также термич. изомеризацией 2-циан-3,4,5,6-тетрагидробензамида (**VII**). Строение **IV** подтверждено образованием *цис*-октагидро-1-имино-3-оксоизоиндола (**VIII**) (РЖХим, 1957, 15197) при растворении **IV** в холодной воде, а также омылением **VIII** до *цис*-гексагидрофталимида при кипячении с водой (6 час.). **II** и **IV** легко реагируют с NH_2OH, образуя соответственно Δ^8-гексагидро-1,3-диоксииминоизоиндол (**IX**) и *цис*-1,3-октагидродиоксииминоизоиндол (**X**). С избытком анилина (**XI**) **II** и **IV** дают Δ^8-гексагидро-1,3-дифенилиминоизоиндол (**XII**). **VI** и **VIII** легко реагируют с NH_2OH и **XI** с выделением NH_3, образуя соответственно Δ^8-гексагидро-1-оксимино-3-оксоизоиндол (**XIII**) и Δ^8-гексагидро-1-оксо-3-фенилиминоизоиндол (**XIV**), *цис*-октагидро-1-оксимино-3-оксоизоиндол (**XV**) и *цис*-октагидро-1-оксо-3-фенилиминоизоиндол (**XVI**). Приведены УФ-спектры **II**, **IV**, **VI**, **IX**, **X**, **XII**, **XIII**, **XIV**, **XV**, **XVI**. **II** и **IV** являются промежуточными продуктами при синтезе тетраазапорфинов; немного тетрациклогексенотетраазапорфина (**XVII**) образуется уже при приготовлении **II**. Длительное кипячение **IV** в высококипящих спиртах приводит к образованию смеси **XVII** ($\lambda_{макс}$ 628 и 560 *мμ*) и голубого гидрированного пигмента ($\lambda_{макс}$ 691,5 и 532 *мμ*). **XVII** получается с выходом 53% при кипячении **IV** в смеси *о*-дихлорбензола и нитробензола. Предположено на основании вышесказанного, что 2,5-диамино-3-этил-4-метилпиррол Эндерманна и Ганса Фишера (Liebigs Ann. Chem., 1939, **538**, 183), который при нагревании отщепляет NH_3 и дает пигмент со структурой тетраазаэтиопорфирина, имеет структуру диимина или аминоимина, а не диаминопиррола. 4,70 *г* **I** кипятят в 50 *мл* CH_3OH + 8 *мг* Na в токе NH_3, через 12 час. фильтрованием отделяют **XVII**, выход 3%, упаривают досуха в вакууме, получают **II**, выход 69%, т. пл. 177—180° (из $HCON(CH_3)_2$); пикрат, т. пл. 202—204° (разл.); получен также моногидрат дихлоргидрата **II**. 5,85 *г* **VII** нагревают 30 мин. при 165—170°, затем кипятят с 50 *мл* спирта и выделяют **VI**, выход 1,31 *г*, т. пл. 200—202° (разл.; из 2-этоксиэтанола); пикрат, т. пл. 190—191° (разл.; из сп.-2-этоксиэтанола); хлоргидрат **X**, т. пл. 250° (разл.; из сп.-этилацетата). 520 *мг* **VI** и 350 *мг* $NH_2OH \cdot HCl$ кипятят в 3 *мл* 2-этоксиэтанола 6 час., выпаривают в вакууме, промывают водой, выделяют 320 *мг* **XIII**, т. пл. 245—246° (разл.; из разб. сп.). Аналогично из 430 *мг* **VI** и 290 *мг* **XI** получают **XIV** (выделен возгонкой при 160°/0,3 *мм*), выход 350 *мг*, т. пл. 128—129° (из петр. эф.). 440 *мг* **II**, 490 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 5 *мл* спирта кипятят 8 час., выделяют **IX**, т. пл. 252—253° (из разб. CH_3COOH). Аналогично 400 *мг* **II** при 40 час. кипячении дают 360 *мг* **XII** (выделен хроматографией на Al_2O_3, р-ритель C_6H_6), т. пл. 146,5—147,5° (из водн. сп.). 6,7 *г* **III**, 3,9 *г* $NaNH_2$ и 35 *мл* формамида оставляют на 2 дня при ~20° и на 6 дней при 0°, получают полугидрат **IV**, выход 68%, т. разл. 125°; пикрат, т. пл. 209—210° (разл.; из абс. сп.); моногидрат дихлоргидрата **IV**, т. пл. 201—204° (разл.). Аналогично вышеописанному получают **IV** из **V** (4 дня при ~20°, 8 дней 0°). 615 *мг* **IV**, 4 *мл* *о*-дихлорбензола и 1 *мл* нитробензола кипятят 1 час, разбавляют спиртом, выделяют **XVII**, выход 53%. Аналогично **IX** (кипячение 22 часа), из 530 *мг* **IV** и $NH_2OH \cdot HCl$ получают 250 *мг* **X**, т. пл. 168—171° (разл.; из этилацетата); из 385 *мг* **IV** и **XI** (кипячение 66 час.) получают 110 *мг* **XII**. **VIII** и $NH_2OH \cdot HCl$ (кипячение 16 час.) дают **XV**, т. пл. 216—218° (разл.; из водн. сп.); 650 *мг* **VIII** и **XI** (кипячение 36 час.) образуют 320 *мг* **XVI**, т. пл. 190—193° (из водн. сп.). Часть III см. РЖХим, 1954, 46311. Л. Яновская

23011. Гетероциклические имины и амины. Часть V. Имидин α, α′-диметилянтарной кислоты. Линстед, Уолли (Heterocyclic imines and amines. Part V. The imidine of α,α′-dimethylsuccinic acid. Linstead R. P., Whalley Margaret), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3530—3536 (англ.)

DL-α,α′-диметилсукцинонитрил (**I**) (см. РЖХим, 1957, 15197) легко реагирует с метанольным NH_3, образуя диметилсукцинимидин (**II**). При кипячении с водой (1 час) **II** гидролизуется до DL-α,α′-диметилсукцинимида (**III**), выход 82%. Холодная вода медленно (24 часа) гидролизует **II** до 5-имино-3,4-диметилпирролидона-2 (**IV**), выход 59%, т. пл. 173—176° (разл., из сп.); пикрат, т. пл. 208—210° (из сп.). **IV** обычным образом реагирует с анилином (**V**), циклогексиламином (**VI**) и хлоргидратом гидроксиламина (**VII**), образуя соответственно 3,4-диметил-5-фенилиминопирролидон-2 (**VIII**), 5-циклогекси

имино-3,4-диметилпирролидон-2 (**IX**) и 5-оксимино-3,4-диметилпирролидон-2 (**X**). **II** также нормально реагирует с **VII** при кипячении в водн. спирте в присутствии Na_2CO_3 и дает 2,5-диоксимино-3,4-диметилпирролидин с т. пл. 193—196° (**XI**) (разл.), который получается также при р-ции **VII** с **II** в аналогичных условиях. При ведении р-ции между **I** и **VII** при 70° в водно-спирт. среде образуется изомерный 2,5-диоксимино-3,4-диметилпирролидин с т. пл. 225—227° (**XII**) (разл.), который превращается в **XI** при облучении УФ-светом. **XI** и **XII** являются, вероятно, геометрич. изомерами. Попытка получить монооксим ступенчатой деградацией **XI** или **XII** действием $NaNO_2$ в разб. HCl не привела к успеху: во всех случаях образуется **III**. Р-ция **II** с первичными аминами протекает необычно: при действии **V** образуется 3,4-диметил-2,5-дифенилимино-Δ^3-пирролин (**XIII**); с хлоргидратом **V** получается 3,4-диметил-1-фенил-5-фенилиминопирролидон-2 (**XIV**); при действии **VI** образуется 5-циклогексилимино-3,4-диметилпирролидон-2 (**XV**). Строение **XIII** подтверждено кислотным гидролизом (2 н. HCl, спирт, кипячение 10 мин.) до диметилмалеинимида, выход 70%, и УФ-спектром. При гидрировании **XIII** образуется 3,4-диметил-2,5-дифенилиминопирролидин (**XVI**), который при гидролизе 2 н. HCl (кипячение 10 мин.) превращается в **III** с выходом 75%. Строение **XIV** подтверждено гидролизом 2 н. HCl в спирт. среде до DL-α,α′-диметил-N-фенилсукцинимида (**XVII**), выход 55%. **XVII** получен для сравнения встречным синтезом по схеме: смесь стереоизомерных α,α′-диметилянтарных к-т (**XVIII**) → → ангидриды → анилловые к-ты → **XVII**. Образование **XIV**, вероятно, проходит через продукт присоединения $CH_3CHC(NHC_6H_5)(NH_2)(NHC(NHC_6H_5)(NH_2)CHCH_3HCH_3$ (**XIX**) в результате раскрытия и замыкания цикла с выделением NH_3 и последующего гидролиза иминогруппы. Строение **XV** подтверждено кислотным (2 н. HCl) гидролизом до **III**, выход 52%. При кипячении **II** в *о*-дихлорбензоле-нитробензоле образуется октаметилтетраазапорфин (**XX**). Приведены УФ-спектры **II**, **IV**, **VIII**, **XI**, **XII**, **XIII**, **XIV**, хлоргидрата **XVI**, хлоргидрата 5-бензилимино-3,4-диметилпирролидона-2 (**XXI**) и N-фенилимида. 2 *г* **I**, 12 *мл* CH_3OH, 8 *мл* жидкого NH_3 нагревают 18 час. при 148°, фильтруют через уголь, обрабатывают этилацетатом, получают **II**, выход 69%, синеет при 130°, слипается при 140° (из диметилформамида-бзл.); пикрат, т. пл. 193—195° (разл., из сп.). 274 *мг* **IV**, 210 *мг* **V** и 2 *мл* пропанола кипятят 6 час., р-ритель удаляют, выделяют **VIII**, выход 43%, т. пл. 130—132° (из водн. CH_3OH-петр. эф.). Аналогично из **IV** и **VI** получают **IX**; хлоргидрат, выход 3%, т. пл. 248—250° (из сп.-петр. эф.). 572 *мг* **IV**, 350 *мг* **VII**, 266 *мг* Na_2CO_3 и 8 *мл* абс. спирта кипятят 24 часа, р-ритель удаляют, извлекают этилацетатом **X**, выход 23%, т. пл. 182—183°. Аналогично из **I** (водно-спирт. среда, кипячение 16 час.) получают **XI**, выход 56%; из **II** и **VII** (кипячение 24 часа в абс. спирте + + Na_2CO_3) получают **XI**, выход 71%. 1 *г* **II**, 0,71 *г* **VII**, 0,4 *г* Na_2CO_3, 8 *мл* спирта и 8 *мл* воды (нагревание при 70° в течение ночи) дают **XII**. Аналогично **VIII** из **II** (кипячение 20 час.) получен **XIII**, выход 14%, т. пл. 98—100° (из водн. сп., выделен хроматографией на Al_2O_3, р-ритель C_6H_6). 281 *мг* **XIII** гидрируют над 5%-ным Pd/C, выделяют **XVI**, выход 72%, т. пл. 101—103° (из водн. сп.). Аналогично **VIII** из **II** и хлоргидрата **V** получен **XIV**, выход 22%, т. пл. 107—109° (из водн. сп.). 5 *г* смеси **XVIII** кипятят 45 мин. с 20 *мл* CH_3COCl, фильтруют, упаривают в вакууме, получают смесь ангидридов **XVIII**, выход 81%, т. пл. 60—75°, которую кипятят с 2,64 *г* **V** и 25 *мл* спирта 6 час., выпаривают, выделяют смесь *мезо-* и DL-α,α′-диметилсукцинаниловой к-ты, выход 64%, т. пл. 151—154°. Эту смесь нагревают 10 мин. при 150° и возгоняют в вакууме, получают **XVII**, выход 96%, т. пл. 126—127° (из сп.). Смесь 500 *мг* **II** и 800 *г* **VI** нагревают в течение ночи при ~100°, растворяют в эфире, выпаривают, растворяют в 1 *мл* спирта и 10 *мл* сухого эфира, насыщают HCl · (газом), получают хлоргидрат **XV**, выход 9%, т. пл. 248—250° (разл., из сп.-петр. эф.). Аналогично из **II** и бензиламина получают **XXI**, выход 18%, т. пл. 236—238° (из сп.). 150 *мг* **II** кипятят с 5,5 *мл* *о*-дихлорбензола и 4,5 *мл* нитробензола 5 час., разбавляют CH_3OH, выделяют **XX**, выход 45%, $\lambda_{макс}$ (C_6H_5Cl) 6270, 5560 Å.

Л. Яновская

23012. Гетероциклические имины и амины. Часть VI. Продукты конденсации дииминоизоиндолина и сукцинимидина с цианоацетатом. Элвидж, Фитт, Линстед (Heterocyclic imines and amines. Part VI. Condensation products from diiminoisoindoline and succinimidine with cyanoacetates. Elvidge J. A., Fitt John S., Linstead R. P.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 235—243 (англ.)

Дииминоизоиндолин (**I**) конденсируется с этиловым эфиром циануксусной к-ты (**II**), образуя 1,3-ди-(цианоэтоксикарбонилметилен)-изоиндолин (**III**). Строение **III** подтверждено встречным синтезом, окислением $KMnO_4$ в водно-ацетоновом р-ре с образованием фталимида (**IV**). **III** омыляется щелочью до 1,3-ди-(карбоксицианометилен)-изоиндолина (**V**), который декарбоксилируется в 1,3-ди-(цианометилен)-изоиндолин (**VI**). Строение **VI** подтверждено образованием **IV** при окислении $KMnO_4$. Сукцинимидин (**VII**) дает при конденсации с **II** 5-цианоэтоксикарбонилметилен-2-иминопирролидин (**VIII**). Строение **VIII** подтверждено УФ-спектром и кислотным гидролизом до 5-цианоэтоксикарбонилметиленпирролидона-2 (**IX**), последний синтезирован иным путем; озонирование **IX** в CH_3COOH привело к сукцинимиду, что полностью подтверждает структуру **IX** и исходного **VIII**. Конденсация **VIII** с Na-производным **II** привела к 2,5-ди-(цианэтоксикарбонилметилен)-пирролидину (**X**), последний был получен также встречным синтезом из сукцинонитрила (**XI**) и Na-производного **II**. **X** выделен в виде двух, по-видимому, полиморфных форм с разными т-рами плавления, но с идентичными УФ-спектрами, обе формы превращаются одна в другую при кристаллизации. **X** легко дает К-производное, **VIII** и **X** окисляются с трудом. Окисление **X** посредством $KMnO_4$ привело к **IX**, выход 12%; при озонировании **X** в CH_3COOH удалось выделить **VII** с выходом 6,5%. Длительная обработка **X** (кипячение 2 часа) водно-спирт. р-ром КОН приводит к образованию янтарной к-ты (36%); кратковременное кипячение **X** с водно-спирт. р-ром КОН вызывает обмен CN-группы на окси- и образуется, по-видимому, 2-цианэтоксикарбонилметилен-5-этоксалил (или 5-этоксикарбонилоксиметилен)-пирролидин (**XII**). При действии на **X** сухого NH_3 возникает 2-амино-2-цианоэтоксикарбонилметил - 5-цианоэтоксикарбонилметиленпирролидин (**XIII**); аналогичный продукт получен при действии CH_3NH_2. Структура **XIII** находится в согласии с образованием **X** при действии на **XIII** бензойного ангидрида (нагревание 2 часа) и с образованием янтарной к-ты при щел. гидролизе **XIII**. **II**, **V**, **VI**, **VIII**, **X** и **XIII** устойчивы к кислотному гидролизу; с целью получить соединения с селективно омыляемой алкоксигруппой приготовлены аналогично **VIII** и **IX** 5-цианометоксикарбонилметилен-2-иминопирролидин (**XIV**) и 5-*трет*-бутоксикарбонилцианометилен-2-иминопирролидин (**XV**). **XIV** так же устойчив к гидролизу, как и **VIII**. При действии HCl на **XV** образуется 5-*трет*-бутоксикарбонилцианометилен-

пирролидон-2 (**XVI**). Последний при кипячении с CH_3COOH отщепляет изобутен (**XVII**) и дает 5-карбоксицианометиленпирролидон-2 (**XVIII**). Структура **XVIII** подтверждена этерификацией эфир. р-ром CH_2N_2 с образованием 5-цианометоксикарбонилметиленпирролидона-2 (**XIX**), который идентичен получающемуся при гидролизе **XIV**. При действии диазоэтана **XVIII** дает 5-цианоэтоксикарбонилметилен-1-этилпирролидон-2 (**XX**) (структура окончательно невыяснена). **XX** образуется также из **IX** и диазоэтана. Попытки удалить только *трет*-бутильную группу из **XV** потерпели неудачу: щел. гидролиз **XV** привел к 5-*трет*-бутоксикарбонил-5-циан-4-оксопентановой к-те (**XXI**), которая при длительном кипячении с водой отщепляла **XVII**, при титровании **XXI** вела себя как двухосновная к-та. При кипячении **XV** с конц. HCl выделялся **XVII** и образовалась левулиновая к-та. Кипячение **XV** с 10%-ной CH_3COOH привело к образованию **XVIII** (19%) и 5-цианометиленпирролидона-2 (**XXII**). При декарбоксилировании **XVIII** (пиридин, $(CH_3COO)_2Cu$) получают **XXII**. Свойства полученных пирролидиновых соединений, в частности устойчивость к каталитич. гидрированию, устойчивость к кислотному гидролизу и УФ-спектры объяснены существованием этих соединений в виде резонансных гибридов. 21 *г* **I** и 34 *г* **II** кипятят в 1 *л* CH_3OH ~12 час., получают **III**, выход 84%, т. пл. 231° (из $C_2H_5COCH_3$). Смесь 4 *г* фталонитрила, 2,26 *г* гуанидина и 40 *мл* спирта выдерживают 12 час. при 37°, добавляют 8,7 *г* **II**, нагревают несколько минут, на следующий день извлекают спиртом 5 *г* **III**. 20 *г* **III** в 1 *л* диоксана + 10 *г* KOH в 750 *мл* воды кипятят 1 час, осадок растворяют в миним. кол-ве воды, подкисляют, получают **V**, выход 66%, не имеет характерной т-ры плавления. 5 *г* **V** кипятят в 75 *мл* пиридина с 0,5 *г* Cu-бронзы 1 час, удаляют р-ритель в вакууме, остаток экстрагируют спиртом в аппарате Сокслета, получают **VI**, выход 53%, желтые длинные иглы, не плавятся. Аналогично **III** (кипячение 45 мин.) из **VII** получают **VIII**, выход 76% (из пиридина), не имеет характерной т-ры плавления. **VIII** кипятят с 3%-ной HCl, получают **IX**, выход 60%, т. пл. 140—150° (из сп. после возгонки при 20 *мм*). Смесь 1 *г* **II**, 1 *г* иминосукцинимида и р-ра C_2H_5ONa (из 0,3 *г* Na и 15 *мл* сп.) кипятят 1 час, получают **IX**, выход 35%. Аналогично из **VIII** получают **X**, выход 80%, т. пл. 205° (из сп.). 20 *г* **XI** и Na-производное **II** (6 *г* Na, 75 *мл* сп., 52 *мл* **II**) кипятят 1 час, выливают на лед с HCl (к-той) получают **X**, выход 53%; кристаллизация сырого продукта из петр. эфира дала **X** с т. пл. 150°. Р-р 1 *г* **X** в 5 *мл* диоксана выливают в холодный р-р 0,4 *г* KOH в 3 *мл* воды, через 10 мин. охлаждают на льду, получают K-производное **X**, желто-коричневые мелкие призмы. К 1 *г* **X** в 8 *мл* кипящего спирта добавляют 0,9 *г* KOH в 2 *мл* воды, через 8 мин. удаляют спирт с паром, подкисляют, получают **XII**, выход 26%, т. пл. 136° (из сп.). К 5 *г* **X** в 100 *мл* диоксана добавляют 25 *мл* жидкого NH_3, получают **XIII**, т. пл. 232° (разл., из CH_3COOH); аналогично (стояние в течение ночи) получают из **X** и метиламина аддукт, т. пл. 241° (из петр. эф.). Из 1 *г* **VII**, 1 *г* метилового эфира циануксусной к-ты в 15 *мл* CH_3OH (кипячение 1 час) получен **XIV**, выход 60%; **XIV** кипятят **10** мин. с 2 н. HCl, получают **XIX**, выход 35%, т. пл. 167° (из CH_3OH). Смесь 10 *г* *трет*-бутилового эфира циануксусной к-ты, 7,35 *г* **VII** и 350 *мл* *трет*-C_4H_9OH кипятят 4 часа, получают **XV**, выход 75%, т. разл. 238—240°. **XV** кипятят с разб. HCl и ацетоном, получают **XVI**, выход 78%, т. пл. 174° (разл., из водн. сп.). **XVI** кипятят с 10%-ной CH_3COOH до прекращения выделения **XVII**, получают **XVIII**, выход 42%, т. пл. 210° (разл., из эф.). **XVIII** обрабатывают в спирте избытком эфирного CH_3CHN_2, р-р выпаривают в вакууме, остаток возгоняют при 20 *мм*, получают **XX**, выход 87%, т. пл. 70°. **XV** кипятят с 2 н. NaOH до растворения, подкислением конц. HCl выделяют **XXI**, выход 92%, т. пл. 130°. **XVIII** кипятят 5 мин. с пиридином и Cu-бронзой, выпаривают р-р в вакууме, остаток возгоняют при 20 *мм*, получают **XXII**. **XV** кипятят с 10%-ной CH_3COOH до прекращения выделения **XVII**, получают (не всегда) **XVIII**, выход 19%, экстрагированием фильтрата эфиром выделяют **XXII**, выход 55%, т. пл. 170° (из сп., после возгонки при 170°/25 *мм*). Приведены данные по УФ-спектрам **III**, **V**, **VI**, **VIII—X**, **XII**, **XIII**, **XV**, **XVI**, **XXI**, **XXII**. Л. Яновская

23013. Потенциальные противотуберкулезные агенты ряда индола. Дойл, Ферьер, Халланд, Мехта, Нейлер (Potential antituberculosis agents of the indole series. Doyle F. P., Mrs, Ferrier W., Holland D. O., Mehta M. D., Nayler J. H. C.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2853—2857 (англ.)

Синтезирован и испытан на противотуберкулезную активность (ПТА) в сравнении с тиосемикарбазоном (ТСК) 3-формилиндола (**I**; альдегид-**II**) (ср. РЖхимБх, 1955, 4979) ряд 2- и 3-замещ. индолов. **I**, а также ТСК индол-2-альдегида (**III**) и индолилглиоксиловой-3 к-ты (**IV**; к-та — **V**) получены описанные ранее методами; получить ТСК из этилового эфира **V** (**VI**) не удалось. **I**, т. пл. 226—227°, **III**, т. пл. 229°, **IV**, выход 82,5%, т. пл. 203—204° (все с разл.; из 50%-ного сп.). Кипячением с 2,5 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 100 *мл* CH_3OH 5 *г* **VI** переводят в гидразид **V**, выход 99%, т. пл. 221—222° (разл.; из сп.); из **VI** и NH_3 получен амид **V**. Хлорангидрид индолкарбоновой-2 к-ты (**VII**), полученный из 29 *г* к-ты (**VIII**), прибавляют (в 500 *мл* сухого эфира) к 200 *мл* жидкого NH_3 в 1 *л* абс. эфира и выдерживают 24 часа. Выход амида **VIII** (**IX**) 52%, т. пл. 235° (из 50%-ного сп.). Превратить в **IX** этиловый эфир **VIII** не удалось, однако из последнего и $N_2H_4 \cdot H_2O$ синтезирован гидразид **VIII** (**X**). Кипятят 5 мин. 5 *г* **IX** с 25 *мл* $POCl_3$, выливают на лед + 50 *мл* NH_4OH и подщелачивают NH_4OH. Выход 2-цианиндола (**XI**) 86%, т. пл. 101° (из 33%-ного сп.). В р-р 7,6 *г* **XI** в 25 *мл* пиридина и 7,5 *мл* $(C_2H_5)_3N$ пропускают сухой H_2S (3 часа) и разбавляют водой. Выход тиоамида **VIII** (**XII**) 98%, т. пл. 209° (из 70%-ного сп.). В р-р 17,8 *г* **XI** в 75 *мл* эфира и 8 *мл* абс. спирта пропускают сухой HCl (5,5 *г*) при 0° и выдерживают 3 суток. Выход хлоргидрата иминоэфира **IX** (**XIII**) 67%, т. пл. 151,5° (из хлф.). Из 2,2 *г* **XIII** и 1 *мл* $C_6H_5NHNH_2$ (**XIV**) в 15 *мл* абс. спирта в присутствии 1,4 *мл* $(C_2H_5)_3N$ (~20°, 48 час. и разбавление водой) получают N-(индол-2-карбоксимидоил)-N′-фенилгидразин (**XV**), выход 87%, т. пл. 187° (из бзл.). Аналогично (без $(C_2H_5)_3N$, 3 суток) получен хлоргидрат **XV**, выход 28%, т. пл. 129° (из сп.) (синтезирован также из **XV** в спирт. р-ре HCl-газа). Кипятят 10 мин. 1 *г* **XII** с 1,54 *г* $HgCl_2$ и 0,82 *г* хлоргидрата **XIV** в 30 *мл* сухого пиридина, отфильтровывают HgS и фильтрат разбавляют водой, выход **XV** 85%. Медленно прибавляют при 0° 11,8 *г* индола в 20 *мл* эфира к C_2H_5MgJ (4,8 *г* Mg, 32 *г* C_2H_5J) в 100 *мл* эфира, размешивают 30 мин. и кипятят 1,5 часа. Вносят (0°, размешивание) твердую CO_2, по испарении ее избытка добавляют 100 *мл* воды, подкисляют смесь лед. CH_3COOH и водн. слой экстрагируют эфиром. Выход индолкарбоновой-3 к-ты (**XVI**) 75%, т. пл. 220—224° (разл., из 40%-ного сп.). Размешивают 18 час. 13 *г* **XVI** с 130 *мл* $SOCl_2$, отгоняют $SOCl_2$ в вакууме и остаток обрабатывают эфиром. Хлорангидрид **XVI** (**XVII**) в эфире переводят в амид (**XVIII**) аналогично **VIII**, выход 52%, т. пл. 196—197°. Эфир. р-р **XVII** (из 2 *г* **XVI**) смешивают с р-ром 2,4 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в диоксане (20 *мл*) при 0° и выдерживают 30 мин. Выход гидразида **XVI** 53%, т. пл. 224—226° (разл.; из сп.).

Получить последний и **XVIII** через этиловый эфир **XVI** не удалось. Дегидратированием **XVIII** $POCl_3$ аналогично **X** получают 3-цианиндол (**XIX**), выход 95%, т. пл. 177—178° (из 33%-ного сп.). К суспензии 34 *г* оксима **II** в 200 *мл* эфира прибавляют 110 *мл* $SOCl_2$ со скоростью, обеспечивающей кипение, и упаривают под вакуумом, выход **XIX** 94%. Йодистый 3-индолилмагний и BrCN дают только смолу. Р-р 10,9 *г* **XIX** и 5 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 30 *мл* пиридина насыщают H_2S, нагревают 16 час. при 160° (давление), разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Выход тиоамида **XVI** (**XX**) 66%, т. пл. 148—149° (разл., из воды и толуола). Обработкой **XVIII** P_2S_5 в пиридине получен не **XX**, а **XIX** с прекрасным выходом. Кипятят 2 часа 17,5 *г* **II** с 5,8 *г* S и 19,5 *г* морфолина в 45 *мл* спирта и охлаждают до 0°. Выход морфолида индолтиокарбоновой-3 к-ты (**XXI**) 72%, т. пл. 171—172° (из сп.). 10 *г* **XXI** кипятят 20 мин. с 3 *мл* CH_3J в 50 *мл* сухого ацетона, по охлаждении обрабатывают 10 *мл* сухого пиридина, насыщают H_2S и выдерживают 18 час. Отгоняют ацетон в вакууме, остаток разлагают разб. HCl со льдом и экстрагируют эфиром. Выход метилового эфира индолдитиокарбоновой-3 к-ты (**XXII**; к-та — **XXIII**) 58%, т. пл. 108—109° (из бзл.). При действии на **XXIII** $(CH_3)_2SO_4$ в водн. KOH получено в-во с т. пл. 107—109° (из петр. эф.), по-видимому, являющееся 3-диметилтиометилениндоленином (депрессия т. пл. с **XXII**). Р-р 0,5 *г* **XXII** в 20 *мл* CH_3OH насыщают NH_3 при ~20°, оставляют на 24 часа и упаривают в вакууме. Выход **XX** 0,26 *г*. В р-р 10 *г* **XIX** в 100 *мл* тетрагидрофурана и 4,2 *мл* абс. спирта пропускают сухой HCl (2,5 часа, 45—50°) и оставляют на 14 суток при 30—35°. Выход хлоргидрата иминоэфира **XVI** (**XXIV**) 96%, т. пл. 173° (разл., из лед. CH_3COOH). Растворяют при подогревании 2 *г* **XXIV** и 1,9 *мл* **XIV** в 40 *мл* абс. спирта, через 16 час. отфильтровывают NH_4Cl и фильтрат упаривают. Выход хлоргидрата N-(индол-3-карбоксимидоил-)-N'-фенилгидразина (**XXV**, основание **XXVI**) 27%, т. пл. 251° (разл., из лед. CH_3COOH с 1 CH_3COOH). При р-ции **XXIV** с **XIV** в присутствии $(C_2H_5)_3N$ (16 час., ~20°) выход **XXVI** 66%, т. пл. 168—170° (разл.; из этилацетата-эф.); метастабильная форма, т. пл. 154° (разл.; из бзл.) переходит через несколько недель снова в устойчивую. ПТА in vitro (максим. эффективное разбавление по объему на весовую единицу в-ва в среде Дюбо, среда Проскауэра и Бека — в скобках): 1,320000 (320 000); **III** 320 000 (1 280 000); **X** < 20 000 (40—80 000); **XII**, 20—40 000 (1 280 000); **XV** < 10—20000 (40—80 000); **XXVI**, 20 000 (80 000). Остальные синтезированные в-ва не активны при разведении 1 : 20 000. По ПТА in vivo (на мышах) все синтезированные в-ва значительно уступают **I**. Ни одно из приведенных соединений не обладает активностью против грамположительных и грамотрицательных бактерий.

А. Точилкин

23014. Синтез производных индола. Индолкарбоновая-5-кислота. Сингер, Шайв (Synthesis of indole derivatives. 5-indolecarboxylic acid. Singer Herbert, Shive William), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 10, 1458—1460 (англ.)

Описан синтез индолкарбоновой-5 к-ты (**I**). 14,4 *г* 2-амино-5-бромтолуола диазотируют в 93 *мл* воды + + 10 *г* конц. H_2SO_4 при 0° посредством 7,5 *г* $NaNO_2$ в воде, полученный р-р выливают в смесь 18,6 *г* сульфита Cu, 57 *г* $NaNO_2$ и 300 *мл* воды, перемешивают 3 часа при ~ 20°, получают 5-бром-2-нитротолуол (**II**), выход 64%. К смеси C_2H_5OK (из 2 *г* K), 7,3 *г* $(COOC_2H_5)_2$ в 60 *мл* абс. эфира добавляют по каплям 10,8 *г* **II** в эфире, кипятят 20 час., осадок встряхивают с водой, водн. р-р нагревают 3—5 мин. при 70°, добавляют конц. HCl до конц-ии 2%, получают 5-бром-2-нитрофенилпировиноградную к-ту (**III**), выход 42%, т. пл. 143—144° (из хлф.). 4,7 *г* **III** в 5%-ном NH_4OH кипятят 10 мин. с $Fe(OH)_2$ (из 31,2 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 13 *мл* конц. NH_4OH в 114 *мл* воды), фильтрат подкисляют 6 н. HCl, выделяют 5-броминдолкарбоновую-2 к-ту (**IV**), выход 69%, т. разл. 275—280°. 0,9 *г* **IV**, 0,67 *г* CuCN и немного KJ кипятят 12 час. с 10,5 *г* хинолина, выливают в конц. HCl со льдом, фильтрат извлекают эфиром, выделяют 5-цианиндол (**V**), выход 34%, т. пл. 107—108°. **V** кипятят 3 часа с 10%-ной KOH, после подкисления получают **I**, выход 49%, т. пл. 208—209°, R_f 0,43 (хроматография на бумаге, восходящий способ, р-ритель — смесь 8 ч. изопропанола, 1 ч. конц. NH_4OH и 1 ч. воды).

Л. Яновская

23015. Исследования в ряду индола. XV. Диоксиндол-3-пропионовая кислота. Джулиан, Принти, Дейли (Studies in the indol series.— XV. Dioxindole-3-propionic acid. Julian Percy L., Printy Helen C., Dailey Earl E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3501—3503 (англ.)

Описан синтез диоксиндол-3-пропионовой к-ты (**I**). Конденсацией диоксиндола (**II**) с дигидропираном (**III**) получен 3-(тетрагидропиранил-2-окси)-оксиндол (**IV**); взаимодействием **IV** с $CH_2{=}CHCOOC_2H_5$ (**V**) получен этиловый эфир 3-(тетрагидропиранил-2-окси)-оксиндолил-3-пропионовой к-ты (**VI** к-та), который гидролизом превращен в **VI**; при обработке **VI** HCl (к-той) получена **I**. К суспензии 29,8 *г* **II** и 60 *г* **III** в 500 *мл* безводн. эфира прибавляют 3 *мл* конц. HCl, размешивают 12—18 час., подщелачивают 10%-ным р-ром $NaHCO_3$, отгоняют р-ритель и прибавляют 50 *мл* безводн. эфира; получают **IV**, выход 70%, т. пл. 119—120° (из CH_3OH + эф.). К р-ру C_2H_5ONa (из 1 *г* Na и 30 *мл* абс. спирта) прибавляют 0,04 моля **IV**, осторожно нагревают до растворения (под N_2), прибавляют 5 *мл* **V**, кипятят 2 часа, прибавляют 2,6 *г* NaOH в 20 *мл* воды, кипятят 1 час (под N_2), отгоняют спирт, подкисляют конц. HCl и извлекают CH_2Cl_2, получают **VI**, выход 12,85 *г* (неочищ.). К р-ру 12,85 *г* неочищ. **VI** в 50 *мл* безводн. эфира прибавляют 10 капель 18%-ной HCl; получают **I**, выход 57% (на **IV**), т. пл. 195—196° (из воды). **I** получена также окислением оксиндол-3-пропионовой к-ты йодом в р-ре NaOH (см. Kendall и др., J. Amer. Chem. Soc., 1926, **48**, 1384). Сообщение XIV см. РЖХим, 1955, 488.

А. Травин

23016. γ-Лактоны 3-арилиден-5-(α-оксибензилиден)-пиперидиндион-2,6-карбоновой-4 кислоты из 2,6-диоксиизоникотиновой кислоты. Уайли, Краус (3-arylidene-5-(α-hydroxybenzylidene) - 2,6-piperidinedione-4-carboxylic acid γ-lactones from citrazinis acid. Willey Richard H., Kraus Harold), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 7, 757—758 (англ.)

Описан синтез γ-лактонов 3-арилиден-5-(α-оксибензилиден)-пиперидиндион-2,6-карбоновой-4 к-ты (ЛК) конденсацией 2,6-диоксиизоникотиновой к-ты (**I**) с бензальдегидом (**II**), *п*-изопропил-**II** (**III**), *п*-диметиламино-**II** (**IV**), *п*-нитро-**II** (**V**), 3,4-дихлор-**II** (**VI**) и 3,4-диэтокси-**II** (**VII**) (р-р **I** и соответствующего **II**—**VII** в 100 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 6 час. в присутствии 2,5 *г* ацетамида). Перечисляется кол-во молей альдегида на 0,02 моля **I**, выход ЛК в % от **I**, т. пл. в °C: 0,05 **II**, 27, 228—229 (из CH_3NO_2); 0,05 **III**, 60, 269 (из $C_6H_5NO_2$); 0,04 **IV**, 70, 285—286; 0,03 **V**, 44, 272—273 (из $C_6H_5NO_2$); 0,03 **VI**, 22, 222 (из $C_6H_5NO_2$-CH_3NO_2); 0,03 **VII**, 30, 221 (из $C_6H_5NO_2$-CH_3NO_2). Строение ЛК установлено исследованием их ИК-спектров.

С. Виноградова

23017. Частичное гидрирование бензгидрилпиридинов. Ласло, Джордан (Partial hydrogenation of benzhydrylpyridines. Lasslo Andrew, Jordan William D.), J. Organ Chem., 1956, **21**, № 7, 799—800 (англ.)

Для выяснения особенностей физиологич. действия одинаково замещ. пиридинов и пиперидинов бромгидраты 4-аллил- и 4-метил-1-(дифенилметил)-пиридинов гидрированы над Pt (из PtO_2) в 66- или 49%-ном спирте в течение 15—18 час. при 3,5 *ат* в бромгидраты 4-аллил-(выход 55%, т. пл. 217—217,8° (из сп.-этилацетата)) и 4-метил-(выход 33,8%, т. пл. 218,6—219,5° (из сп.-этилацетата))-1-(дифенилметил)-пиперидинов.

Д. Витковский

23018. Химия витамина B_6. XII. Синтез 2,5-*ис*-(оксиметил)-3-окси-4-метилпиридина, изомера пиридоксина. Хейл, Луц, Гаррис (Chemistry of vitamin B_6. XII. Synthesis of 2,5-*bis*-(hydroxymethyl)-3-hydroxy-4-methylpyridine, and isomer of pyridoxine. Heyl Dorothea, Luz Eileen, Harris Stanton A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № **17**, 4474—4475 (англ.)

2-метоксиметил-4-метил-5-циан-6-оксипиридин (I) пятиступенчатым синтезом превращен в 2,5-*бис*-(оксиметил)-3-окси-4-метилпиридин (II), оказавшийся неактивным при испытании лечебным методом на крысах. I нитруют описанным ранее методом Гарриса (J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1245) и получают 3-нитро-I, выход 55%, т. пл. 191—192° (из абс. сп.), который хлорируют (см. Гаррис, ссылка выше), отгоняют C_6H_5Cl и побочный продукт, остаток размешивают с 100 *мл* воды и 20 *мл* спирта, осадок экстрагируют в Соклете 25 час. петр. эфиром и из последнего получают 2-метоксиметил-3-нитро-4-метил-5-циан-6-хлорпиридин (III), выход 55%, т. пл. 78—79° (из разб. сп.). III гидрируют в спирте над Pt (из PtO_2) и выделяют 2-метоксиметил-3-амино-4-метил-5-циан-6-хлорпиридин, выход 63%, т. пл. 138—139° (из сп.). При гидрировании III в CH_3OH, содержащего HCl над Pd/C (6 молей H_2) получают дихлоргидрат 2-метоксиметил-3-амино-4-метил-5-аминометилпиридина, выход 59%, т. пл. 207—208° (из CH_3OH + следы HCl). К р-ру 3,42 *г* дихлоргидрата прибавляют 5 мин. р-р 2,2 *г* $NaNO_2$ в 25 *мл* воды (разогревание до 50°), размешивают 30 мин., нагревают (60—70°, 15 мин.), упаривают досуха в вакууме, растворяют в абс. спирте и добавлением ацетона осаждают хлоргидрат 2-метоксиметил-3-окси-4-метил-5-оксиметилпиридина, выход 46%, т. пл. 177,5—178,5 (возгонка), который гидролизуют 2 н. HCl описанным методом Гарриса (J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 3307) в запаянной трубке при 155°, выход хлоргидрата II 43%, т. пл. 184—185° (из сп.). Моногидрат II (выделен $NaHCO_3$) т. пл. 96—98° (сушка при 25°/1 *мм*, 3 часа). Сообщение XI см. РЖХим, 1954, 37752.

Б. Дубинин

23019. Реакции Чичибабина с фенилацетальдегидом. II. Фарли, Илил (Chichibabin reactions with phenylacetaldehyde. II. Farley Charles P., Eliel Ernest L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № **14**, 3477—3484 (англ.)

Изучены продукты р-ции, образующиеся при конденсации $C_6H_5CH_2CHO$ (I) с RCHO (II), где R = CH_3 (IIa), CH_3CH_2 (IIб), $(CH_3)_2CH$ (IIв) или C_6H_5 (IIг) и NH_3 под давлением. Смесь 1 моля I, 0,5 моля II и 350 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в абс. спирте нагревают в автоклаве (225—230°, 6 час. при 140 *ат*) отгоняют спирт и остаток перегоняют (до 280°/1 *мм*) (при р-ции с IIa перегоняют с перегретым паром при 200°). Из спирт. дистиллата после разбавления избытком 20—30%-ного р-ра $CaCl_2$ пентаном извлекают толуол (III); остальной дистиллат растворяют в эфире, 15 раз извлекают 2 н. HCl, подщелачивают избытком конц. NH_4OH, извлекают эфиром; при стоянии и разбавлении 50 *мл* лигроина, выпадает 3,5-дифенилпиридин (IV), выход 15 *г*, т. пл. 136—138°; при перегонке остатка получают: 2-метил-5-фенилпиридин (V), выход 1,08 *г*, т. кип. 143—145°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,6062; хлоргидрат, т. пл. 90—93°; пикрат, т. пл. 189—190° (разл.); 2-метил-IV (VI), выход 5,72 *г*, т. кип. 226—228°/13 *мм*, т. пл. 50—52°, $n^{20}D$ 1,6450; пикрат, т. пл. 206—208° (из сп.). При соотношении I и IIa 0,5 моля 2 моля получают 2-метил-5-этилпиридин, выход 2,11 *г*, т. кип. 62—65°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4990; пикрат, т. пл. 163—165°; и V, выход 8,58 *г*. Строение V доказано синтезом, а также превращением в 2-стирил-5-фенилпиридин (VII), т. пл. 137,5—138,5° (из смеси сп., конц. NH_4OH и воды), окислением VII в 5-фенилпиколиновую к-ту, т. пл. 156—157° (из лигр., т. кип. 93—130°) и декарбоксилированием последней в 3-фенилпиридин. Строение VI доказано аналогичным образом: превращением в 2-стирил-IV, т. пл. 144—145° (из сп.), с последующим его окислением в 3,5-дифенилпиколиновую к-ту (VIII), т. пл. 155—156° (из лигр., т. кип. 93—130°) и ее декарбоксилированием в IV. Из смеси оснований, получаемых при р-ции с IIб, выделены: IV, выход 16,53 *г*; 2-этил-3-метил-5-фенилпиридин (IX), выход 5,59 *г*, т. кип. 174—175°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,5925; пикрат, т. пл. 184—185°; 3-метил-5-фенилпиридин (X), строение которого доказано его окислением в 5-фенилникотиновую к-ту (XI), т. пл. 267—269° и декарбоксилированием последней в 3-фенилпиридин, выход X 1,08 *г*, т. кип. 158—160°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,6053; пикрат, т. пл. 191—192°; 2-этил-IV (XII), строение которого доказано его окислением в VIII, выход XII 12,67 *г*, т. кип. 230—231°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,6320; пикрат, т. пл. 190—191° (из сп.); бензилдифенилпиридин (XIII) (вероятно, 2-бензил-IV), выход 0,9 *г*, т. пл. 74—75° (из сп.); пикрат, т. пл. 164—165° (из сп.); неидентифицированное основание, выход 2 *г*; пикрат, т. пл. 163—172° (из сп.); небольшое кол-во III. Строение IX доказано его окислением в XI и 5-фенилхинолиновую к-ту (XIV); NH_4-соль XIV (т. разл. 230°) превращена в имид XIV, т. пл. 78—79° (из CCl_4). При окислении XIII получено соединение, которому, вероятно, может быть приписано строение 2-бензоил-IV, т. пл. 136—137° (из сп.). Из смеси оснований, получаемых при р-ции с IIв, выделены IV, бензилдифенилпиридин, идентичный с XIII, изопропилдифенилпиридин (вероятно, 2-изопропил-IV), т. пл. 101—102° (из лигр., т. кип. 93—130°), пикрат, т. пл. 207—209° (из сп.), и III. Из смеси оснований, получаемых при р-ции с IIг, выделены: IV, трифенилпиридин (вероятно, 2,3,5-изомер), III и неидентифицированное соединение (возможно, трифенилпиридин или дифенилбензилпиридин неустановленного строения). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 27018.

А. Травин

23020. О новом синтезе этилового эфира 2-пиридилуксусной кислоты. Винтерфельд, Флик (Über eine neue Synthese des 2-Pyridylessigsäureaethylesters. Winterfeld Karl, Flick Kurt), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 8, 448—451 (нем.)

Этиловый эфир 2-пиридилуксусной к-ты (I) получают обработкой хлоргидрата 2-пиколилхлорида (II) или бромгидрата 2-пиколилбромида (III) KCN и последующим алкоголизом образующегося 2-пиридилацетонитрила (IV). К 3,45 моля $SOCl_2$ при охлаждении и перемешивании за 1,5 часа прибавляют 1,15 моля 2-пиридилкарбинола (V), кипятят 2,5 часа, отгоняют избыток $SOCl_2$, остаток растворяют в 50—100 *мл* абс. спирта, кипятят 1 час и после охлаждения получают II, выход 83%, т. пл. 128—129° (из абс. сп.-эф.). Из маточного р-ра выделяют еще 5 *г* II. Смесь 0,7 моля II, 1,4 моля KCN, 9,1 *г* KJ и 700 *мл* 60%-ного спирта перемешивают и нагревают 3 часа при 100°, декантируют со смолистого осадка, отгоняют р-ритель, остаток смешивают с 300 *мл* $CHCl_3$, опять декантируют, нейтрализуют K_2CO_3 при 40—50° и получают IV, выход 77%, т. кип. 79—81°/0,4 *мм*. В перемешиваемую смесь 0,1 моля IV, 1 моля абс. спирта и 25 *мл* абс. эфира при охлаждении льдом 0,75 часа пропускают

сухой HCl-газ, нагревают до кипения и пропускают HCl-газ еще 5 час. Р-ритель отгоняют, остаток растворяют в 50 *мл* воды, прибавляют 50 *мл* эфира, нейтрализуют K_2CO_3 и получают **I**, выход 78,8%, т. кип. 126—129°/17 *мм*; пикрат, т. пл. 139° (из сп.). К перемешиваемой и охлаждаемой смеси 0,05 моля **V** и 40 *мл* абс. C_6H_6 за 0,75 часа прибавляют 0,15 моля PBr_3, нагревают 1 час при 100° и получают **III**, выход 55%, т. пл. 145—146° (из абс сп.). В. Андреев

23021. Синтез органических оснований. IX. Синтез гетероциклических производных пропиламина. Часть 2. Сунагава, Хамацу, Мураяма, Конси, Данноура (有機鹽基の合成に關する研究. 第 9 報. 異項環含有プロピルアミン誘導體の合成. その2. 砂川玄俊, 浜津洋, 村山圭介, 小石文夫, 檀浦共之), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 8, 882—885 (япон.; рез. англ.)

29,3 *г* $NaNH_2$ в шестикратном весовом кол-ве толуола обрабатывают при 0° 35,1 *г* $C_6H_5CH_2CN$ и 47,4 *г* 2-BrC_5H_4N в толуоле, перемешивают 1 час, кипятят 40 мин., добавляют 59,1 *г* $BrCH_2CH(OC_2H_5)_2$ и кипятят 2 часа. После перегонки получают 80,5 *г* $C_6H_5CR(CN)CH_2CH(OC_2H_5)_2$ (**I**). (R здесь и далее = = 2-пиридил), т. кип. 185—190°/3 *мм*. *п*-$ClC_6H_4CR(CN)CH_2CH(OC_2H_5)_2$ (**II**), т. кип. 180—190°/1 *мм*. 18 *г* **I** в 72 *г* 70%-ной H_2SO_4 нагревают 1 час при 115—135° в токе N_2, охлаждают, выливают в воду, подщелачивают, экстрагируют C_6H_6 и после перегонки получают 6,5 *г* $C_6H_5CHRCH_2CHO$ (**III**), т. кип. 150—155°/3 *мм*. *п*-$ClC_6H_4CHRCH_2CHO$ (**IV**), т. кип. 165—169°/2 *мм*. 6,1 *г* **III** в 30 *мл* спирта обрабатывают 2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, 4 *г* Na_2CO_3 и небольшим кол-вом воды, нагревают 2 часа при 100°, спирт отгоняют, остаток экстрагируют C_6H_6 и после перегонки получают 4 *г* $C_6H_5CHRCH_2CH{=}NOH$ (**V**), т. кип. 174—180°/1,5 *мм*. Каталитич. восстановление 3,8 *г* **V** в спирте над 0,4 *г* PtO_2 дает 2 *г* $C_6H_5CHRCH_2CH_2NH_2$ (**VI**), т. кип. 150—154°/2 *мм*. 2,1 *г* **VI**, 2 *г* формалина и 2,5 *г* HCOOH нагревают 5 час. на водяной бане, экстрагируют 10%-ной HCl, подщелачивают NaOH, экстрагируют C_6H_6 и получают 1 *г* $C_6H_5CHRCH_2CH_2N(CH_3)_2$, т. кип. 140—145°/3 *мм*; малеат, т. пл. 104—105°. 5 *г* **IV**, 4 *г* $(CH_3)_2NCHO$ и 0,5 *г* HCOOH кипятят 6 час., получают 3*г* *п*-$ClC_6H_4CHRCH_2CH_2N(CH_3)_2$, т. кип. 155—160°/3 *мм*; малеат, т. пл. 132—133°. *п*-$ClC_6H_4CHRCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, т. кип. 187—189°/4 *мм*; пикрат, т. пл. 165—169°. *п*-$ClC_6H_4CHRCH_2CH_2NHCH_3$, т. кип. 178—180°/2 *мм*; пикрат, т. пл. 185—186°. *п*-$ClC_6H_4CHRCH_2CH_2NHC_2H_5$, т. кип. 187—190°/2 *мм*; пикрат, т. пл. 165—166°. 13 *г* $NaNH_2$ в 78 *мл* толуола при 0° обрабатывают 26 *г* *п*-$ClC_6H_4CH_2CN$ и 25 *г* 2-BrC_5H_4N при —5°, перемешивают 1 час при ~20°, кипятят 1,5 часа и получают 21 *г* *п*-ClC_6H_4CHRCN (**VII**), т. кип. 167—168°/4,5 *мм*; 30 *г* **VII** в 128 *г* 70%-ной H_2SO_4 нагревают 2 часа при 128—138°, выливают в воду, нейтрализуют NaOH, экстрагируют эфиром и после перегонки получают 18,7 *г* масла с т. кип. 133—148°/3,5 *мм*, р-р которого в эфире доводят до pH 3 и извлекают эфиром, получают 13,1 *г* *п*-$ClC_6H_4CH_2R$ (**VIII**), т. кип. 127—130°/3 *мм*; пикрат, т. пл. 163—164°; остаток после извлечения эфиром экстрагируют 10%-ной HCl, экстракт подщелачивают NaOH и извлекают эфиром, получают 4,6 *г* *п*-ClC_6H_4COR, т. пл. 64—64,5°; пикрат, т. пл. 140—141°; тот же кетон образуется при окислении X **VIII** действием $K_2Cr_2O_7$ в сернокислом р-ре. Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 78185. Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 15, 8778. K. Kitsuta

23022. Растворимость хинолина и оксихинолинов. Алберт (The solubility of quinoline and the hydroxyquinolines. Albert Adrien), Chemistry and Industry, 1956, № 14, 252 (англ.)

0,1 *г* хинолина (**I**) растворяют в 8 *мл* горячей воды, охлаждают, выдерживают эмульсию 18 час. при 20 ± 0,02°. Водн. слой декантируют и центрифугируют, 5 *мл* его разбавляют 800 объемами 0,1 н. HCl и находят плотность катионов хинолина при 313 *мμ* 0,401 (0,635 для 10^{-4} *M* водн. р-ра **I**). Растворимость в воде при 20 ± 2° найдена для **I** 1 ч. в 153 ч. воды, для 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-оксихинолина соответственно 1 ч. в 950, 1700, 160, 2400, 1000, 2200, 1800 ч. воды, для 2,4-диоксихинолина 1 ч. в 38000 ч. воды и для 1-оксиизохинолина 1 ч. в 2100 ч. воды. Л. Иванова

23023. Получение 2-нитрометилхинолина и его производных. Залукаев Л., Ванаг Э., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 9, 2639—2642

Описан простой и удобный метод синтеза 2-нитрометилхинолина (**I**) и его производных. 10 *г* технич. хинофталона (**II**) в 75 *мл* HNO_3 (*d* 1,44) взбалтывают несколько секунд и выливают в воду, получают нитрохинофталон (**III**) выход 2,7 *г*, т. пл. 151—152° (разл.; из сп.). Метиловый эфир α-нитро-α-(2-хинолил)-ацетофенон-*о*-карбоновой к-ты (**IV** — к-та) получают: а) из 1 *г* **III** и 15 *мл* CH_3OH (кипятят 15 мин.), выход 75%, т. пл. 181—182° (разл.); б) 24 *г* **II** растворяют в смеси 100 *мл* 98%-ной CH_3COOH и 90 *мл* HNO_3 (*d* 1,38), разбавляют водой, обрабатывают 3%-ным р-ром CH_3ONa в CH_3OH, снова разбавляют водой, подкисляют разб. H_2SO_4 и полученный осадок кипятят в спирте, выход 10 *г*. Этиловый эфир **IV** (**V**) получают: а) аналогично из 1 *г* **III** и 15 *мл* абс. спирта, выход 83%, т. пл. 152—153°; б) 60 *г* **II** постепенно, при охлаждении водой, добавляют к смеси 200 *мл* 98%-ной CH_3COOH и 200 *мл* HNO_3 (*d* 1,50). Спустя 10 мин. реакционную смесь выливают в 2 *л* холодной воды, остаток промывают горячим спиртом, выход **V** 36 *г*, **I** синтезируют двумя путями: а) 60 *г* **II** растворяют в 300 *мл* 98%-ной CH_3COOH и 100 *мл* HNO_3 (*d* 1,48), взбалтывают 10 мин. и выливают в холодную воду, осадок растворяют в 400 *мл* 10%водн. р-ра NaOH, нагревая до 60°. Разбавляя р-р водой и подкисляя CH_3COOH, выделяют **I**, выход 54%, т. пл. 121—122° (из сп.); б) 20 *г* **II** обрабатывают 200 *мл* HNO_3 (*d* 1,44) и далее как в случае (а), выход 5,05 *г*. Окисляя $Na_2Cr_2O_7$ в лед. CH_3COOH получают хинальдиновую к-ту, которая образуется также при обработке **I** 80%-ной H_2SO_4 (120—130°, 1 час). 6-метил-**I** синтезируют из 6,5 *г* 6-метил-**II** и 45 *мл* HNO_3 (*d* 1,43), аналогично синтезу **I**, выход 48%, т. пл. 158—159° (из сп.). Из 6 *г* 6,8-диметил-**II** и 35 *мл* HNO_3 (*d* 1,43) получают 6,8-диметил-**I**, выход 35%, т. пл. 185° (из сп.). С. Виноградова

23024. 8-меркаптохинолин. Баджер, Баттери (8-Mercaptoquinoline. Badger G. M., Buttery R. G.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3236—3237 (англ.)

В видимой области спектра 8-меркаптохинолина (**I**) в абс. спирте обнаружена полоса поглощения Q ($\lambda_{макс}$ 5000 A), обусловливающая красно-фиолетовую окраску р-ров **I** в спирте и в CH_3COOH. Наличие окраски в видимой области спектра авторы объясняют существованием комплекса **I** с соединениями типа ROH, что подтверждается бесцветностью р-ров **I** в C_6H_{12}, $C_6H_5NO_2$ и $CHCl_3$. В водн. спирте спектры 1-меркаптонафталина ($\lambda_{макс}$ 2980 A) и ди-8-хинолилдисульфида (**II**) не имеют Q-полосы; в 50%-ном спирте в спектре 8-бензоилтиохинолина (**III**) Q-полоса найдена при 4680 A, в асб. спирте Q-полоса отсутствует. Приведены кривые спектра **I** в абс. и 50%-ном спирте. Из 8-сульфохинолина получают хинолин-8-сульфонилхлорид (**IV**), т. пл. 128,5—129° (из петр. эф.). Восстанавливают **IV** $SnCl_2$ и получают Sn-комплекс (ОК). К 5 *г* J в р-ре 30 *г* NaOH в 250 *мл* воды при 0° прибавляют 50 *г* ОК, обра-

зовавшийся через 1 час осадок растворяют в 6 н. HCl, нагревают при 100°, подщелачивают NH_4OH и выделяют **II**, т. пл. 205—206° (из петр. эф.). Бензоилированием ОК получают **III**; **III** гидролизом превращают в дигидрат **I**, т. пл. 58—59°. Смесь р-ров 1 *г* NaOH в 10 *мл* воды и 1 *г* глюкозы в 10 *мл* воды прибавляют к суспензии 0,5 *г* **II** в 50 *мл* CH_3OH. Через кипящую смесь 3 часа пропускают N_2, охлаждают, разбавляют 50 *мл* воды и отгонкой CH_3OH выделяют дигидрат **I**. Т. Краснова

23025. Применение алкил-2-циклогексилэтилкетонов в реакции Пфитцингера. Скиннер, Хенз (The utilization of alkyl 2-cyclohexylethyl ketones in the Pfitzinger reaction. Skinner Charles G., Henze Henry R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3810—3813 (англ.)

Изучено поведение в р-ции Пфитцингера ряда алкил-2-циклогексилэтилкетонов (АЦ)-кетонов, которые имеют две метиленовые группы, соседние с карбонилом. Конденсация изатина (**I**) с 4-циклогексилбутаноном-2 (**II**) привела к обоим возможным изомерам — 2-циклогексилэтилцинхониновой к-те (**III**) и 3-метил-2-циклогексилметилцинхониновой к-те (**IV**),

полученным в соотношении 6 : 1. Строение **IV** доказано тем, что она образует с фталевым ангидридом (**V**) соответствующее фталоновое производное (**VI**), тогда как **III** такого производного не дает. Все остальные изученные АЦ давали с **I** только по одному изомерному продукту р-ции; 1-циклогексил-4-метилпентанон-3 не конденсировался с **I** в обычных условиях. Исходя из этого, авторы заключают, что основным направлением р-ции Пфитцингера в ряду АЦ является образование 3-алкил-2-(2-циклогексилэтил)-цинхониновых к-т (АК). Выходы АК умеренны вследствие того, что **I** и АЦ претерпевают разложение в условиях р-ции: так, **I** при подобной обработке возвращается лишь на 45%, а 2-циклогексилэтил-*н*-амилкетон на 61%. С увеличением алкила выходы АК падают и для алкилов, бо́льших, чем C_5H_{11}, будут, вероятно, еще меньше. 1 моль циклогексанпропионовой к-ты (**VII**) прибавляют к 3 молям кипящего $SOCl_2$, кипятят еще 1 час и получают хлорангидрид **VII** (**VIII**), выход 90—95%, т. кип. 78—81°/2 *мм*. К Mg-органич. соединению (из 0,44 *г-атома* Mg и 0,50 моля C_2H_5Br в 500 *мл* эф.) прибавляют 0,25 моля безводн. $CdCl_2$, эфир отгоняют, прибавляют 100 *мл* C_6H_6, отгоняют р-ритель, вновь прибавляют 100 *мл* C_6H_6 и затем 0,10 моля **VIII** с такой скоростью, чтобы смесь слабо кипела (при получении **II** и 5-циклогексил-2-метилпентанона-3 вместо C_6H_6 применяют эфир). Кипятят еще 1 час, разлагают продукт р-ции смесью льда и 6 н. HCl и получают 5-циклогексилпентанон-3 (**IX**). Так синтезируют следующие АЦ общей ф-лы $C_6H_{11}CH_2CH_2COR$ (перечисляются R, выход в %, т. кип. °C/*мм*, $n^{20}D$ d_4^{20}, т. пл. семикарбазонов °C) : CH_3; 44, 86—89/7, 1,4576, 0,9161, 171; C_2H_5, 80, 95—98/3, 1,4552, 0,8992, 169—170; *н*-C_3H_7, 80, 98—100/2, 1,4573, 0,8947, 125—127; *изо*-C_3H_7, 52, 98—101/6, 1,4538, 0,8955, 126—127; *н*-C_4H_9, 80, 102—104/2, 1,4581, 0,8915, —; *н*-C_5H_{11}, 85, 107—109/4, 1,4588, 0,8899, —; *изо*-C_5H_{11}, 85, 129—130/5, 1,4578, 0,8860, —. Три последние АЦ не давали кристаллич. семикарбазоны. К 0,03 моля KCN и 0,13 моля $(NH_4)_2CO_3$ прибавляют р-р 0,02 моля **IX** в водн. спирте, смесь нагревают 8 час. при 110° в запаянной ампуле, подкисляют HCl, упаривают досуха и после переосаждения из щелочи и кристаллизации из водн. спирта получают 5-(2-циклогексилэтил)-5-этилгидантоин. Так синтезируют следующие 5-алкил-5-(2-циклогексилэтил)-гидантоины (перечисляются 5-алкилы, выход в %, т. пл. °C): CH_3, 54, 196, 0—196,5; C_2H_5, 70, 214—6—215,5; *н*-C_3H_7, 89, 185,5—186,0; *изо*-C_3H_7, 67, 218,0—219,0; *н*-C_4H_9, 85, 181,0—182,0; *н*-C_5H_{11}, 75, 206,0—206,5; *изо*-C_5H_{11}, 76, 232,0. Смесь 0,15 моля **II**, 0,10 моля **I** и 175 *мл* 13%-ного р-ра KOH в 88%-ном водн. спирте кипятят, перемешивая 50 час., отгоняют спирт и водн. р-р подкисляют 50%-ной CH_3COOH до pH 7,5, осадок кристаллизуют из лед. CH_3COOH и диоксана и получают **III**. Фильтрат от кристаллизации **III** из лед. CH_3COOH упаривают до небольшого объема, разбавляют водой, осадок кристаллизуют из диоксана и получают в осадке **IV** (выход 8%, т. разл. 285—290°), а в фильтрате — **III** (общий выход 48%, т. разл. 168—169°). Смесь 0,06 моля **IX**, 0,08 моля **I** и 36 *мл* р-ра KOH в 85%-ном спирте (0,12 моля KOH) кипятят 12 час., разбавляют 200 *мл* воды, подкисляют 50%-ной CH_3COOH до pH 7,5 и после кристаллизации из водн. спирта получают 3-метил-2-циклогексилэтилцинхониновую к-ту. Так синтезируют следующие АК (перечисляются 3-алкилы, выход в %, т. разл. °C): CH_3, 47, 252—254; C_2H_5, 43, 147—149; *н*-C_3H_7, 42, 215—218; *н*-C_4H_9, 35, 192—203; $(CH_3)_2CHCH_2$, 25, 162—165. Смесь 0,4 *г* **III** и 1,4 *г* **V** нагревают 20 мин. при 240—250°, растворяют в лед. CH_3COOH, выливают на лед и получают **VI**, выход 91%, т. пл. 320° (из сп.-воды). В подобных условиях возвращается 75% неизменной **III**. В. Андреев

23026. Присоединение гиппуровой кислоты по двойной связи 1—2 дигидроизохинолинов. Гардан (Addition d'acide hippurique à la double liaison en 1—2 des dihydroisoquinoléines. Gardent Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 1, 63—65 (франц.)

1-фенил-6,7-диэтоксидигидроизохинолин, реагируя с гиппуровой к-той в присутствии $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa, образует азлактон (**I**), т. пл. 225—226°. Под влиянием конц. HCl **I** превращается (медленно на холоду и быстро при нагревании) в к-ту (**II**), т. пл. 193—195°; **II** при нагревании или с C_6H_5COCl в пиридине образует **I**. При кипячении с K_2CO_3 в амиловом спирте **I** распадается с выделением NH_3, CH_3COOH и C_6H_5COOH и образует основание (**III**); гидрат, т. пл. 80°; хлоргидрат, т. пл. 171—174°; бензоильное производное, т. пл. 137°; фталимид, т. пл. 145—146°. Л. Иванова

23027. Исследование в области таутомерных соединений. XXII. О подвижности водородных атомов метильной группы хинальдина. Порай-Кошиц А. Е., Чижевская И. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 7, 1950—1958

С целью изыскания путей синтеза субстантивных красителей нового типа исследованы р-ции конденсации хинальдина (**I**) с диангидридами нафталин-(**II**) или перилен(**III**)-тетракарбоновых к-т. При нагревании 2 молей **I** с 1 молем **II** образуется растворимое в щелочах в-во, являющееся, по-видимому, 5,8- или 4,8-ди-(хинальдиленоксиметил) - нафталиндикарбоновой-1,4 к-той (**IV**), характеризованной в виде Ag- и K-солей, и нерастворимое в щелочах в-во, которому, по аналогии с продуктом конденсации **I** с фталевым ангидридом, приписано строение 4,9-ди-(α-хинолил)-4,9-дигидро-3,5,8,10-тетракетопирена (**V**). **IV** теряет при 230—250° $2H_2O$, превращаясь, по-видимому, в дилактон. Попытка разделения **IV** на пространственные

изомеры по их растворимости в спирт. р-ре KOH оказалась безрезультатной; при попытке термич. декарбоксилирования **IV** при 360° образуются **I** и нафталин. При конденсации **I** с **III** получен только 2′,2″-ди-(α-хинолил-2′,2″-дигидро-1′,3′,1″,3″ -тетракето-3,4,9,10-дибензперилен (**VI**), строение которого доказано его синтезом из хинолил-*пери*-нафтиндандиона-1,3 (**VII**). **V** и **VI** дают щелочногидросульфитный куб и окрашивают хлопок в золотисто-желтый и красный цвета; после сульфирования олеумом (27%, свободного SO_3) в течение 6 час. при 140—185° **V** и **VI** дают субстантивные красители для хлопка нового типа — аналоги бихинолинового желтого. Смесь 3 *г* **I** и 2,7 *г* **II** нагревают 2—2,5 часа при 200—210°, обрабатывают плав кипящим 1%-ным р-ром HCl, полученный продукт (выход 70%, т. пл. >360°) кипятят 1—2 часа с 10-кратным кол-вом 15%-ного р-ра NaOH и отделяют **V**, выход 30%, фильтрат подкисляют 10%-ной HCl и получают **IV**, т. пл. >360; оксим, т. пл. >360° (из сп.); фенилгидразон, т. пл. >310 (из сп.-эф.). Смесь 3 *г* **I** и 3,9 *г* **III** нагревают 4 часа при 180—200°, растертый плав обрабатывают 3%-ным р-ром KOH и получают **VI**, выход 33%. Смесь 2 *г* ангидрида нафталевой к-ты и 1,5 *г* **I** нагревают 2 часа при 210—220° и получают **VII**, выход 96%. Расплавляют 8,8 *г* KOH и 1 *мл* воды, добавляют 2 *г* **VII**, нагревают 15 мин. при 295°, выливают в 60 *мл* воды, в р-р пропускают в течение 2 час. воздух и получают **VI**, выход 65%. Сообщение XXI см. РЖХим, 1956, 64782. Д. Витковский

23028. 1(N),2-пиридинонафтол-3 (?) и 1(N),2-пиридинонафтол-4. Й о к о т э (1(N),2-ピリジノ-3(?)-ナフトール及び 1(N),2-ピリジノ-4-ナフトールについて.横手正夫), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec. 1953, **56**, № 9, 707—709 (япон.)

5(?)-окси-7,8-бензохинолин (**I**), т. пл. 215—217°, был получен действием плавленой щелочи (220—270°, 0,5—1,0 часа) на 7,8-бензохинолин-5-сульфокислоту, полученную из 7,8-бензохинолина и 90%-ной H_2SO_4 (1°, 1 час). Положение OH-группы в **I** сомнительно, так как при окислении **I** CrO_3 в лед. CH_3COOH не образуется 7,8-бензохинолин-5,6-хинон (**II**). 6-окси-7,8-бензохинолин (**III**) был получен действием плавленой щелочи на 7,8-бензохинолин-6-сульфокислоту, полученную из нафтионовой к-ты. Окисление **III** дает **II**.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 7569. Katsuya Jnouye

23029. Получение флуоресцентного индикатора 4-этоксиакридона. Кошелева Г. Н., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 9, 2567—2569

Описан синтез флуоресцентного индикатора 4-этоксиакридона (**I**) (переход цвета флуоресценции р-ров от зеленого к синему в УФ-свете при pH 1,2—3,0) внутримолекулярной конденсацией 2′-этоксидифениламинокарбоновой-2 к-ты (**II**) в присутствии $POCl_3$, а также промежуточного продукта этой р-ции — 4-этокси-9-хлоракридина (**III**). Р-р 50 *г* **II** в 200 *мл* $POCl_3$ кипятят 1 час и отгоняют 120 *мл* $POCl_3$. Остаток выливают в 1 *л* воды и подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH (индикатор — бриллиантовая желтая бумажка), выход **III** 89%, т. пл. 124—125°; действует раздражающе на кожу и слизистые оболочки. **I** получают нагреванием 1,5 часа при перемешивании р-ра 43,8 *г* **III** в 750 *мл* воды и 23 *мл* конц. HCl, выход 79%; перекристаллизовывают из 70 *мл* смеси анилина с лед. CH_3COOH (1 : 2,5 по объему) и углем. С. Виноградова

23030. Синтезы в ряду акридина. Часть II. П а т е л, Н а р г у н д (Synthesis in acridine series. Part II. P a t e l S. R., N a r g u n d K. S.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 12, 770—772 (англ.)

Синтезированы новые производные 2,7-дихлоракридина (**I**) и 2,5-дихлоракридина (**II**), замещ. диалкиламиноалкиламиногруппой в положении 9, как возможные антималярийные средства. Смесь 10 *г* 2,5-дихлорбензойной к-ты (**III**), 1 *г* K_2CO_3, 30 *мл* $C_6H_5NO_2$ и 8 *мл* C_6H_6 нагревают 30 мин. при 100°, отгоняют воду с C_6H_6, прибавляют 7 *г* *о*-хloранилина и немного Cu в порошке и нагревают 3 часа при 165—180°; получают 4,2′-дихлордифениламинкарбоновую-2 к-ту (**IV**), выход 8 *г*, т. пл. 234° (из CH_3COOH). Аналогично из 10 *г* **III** и 7 *г* *п*-хлоранилина синтезируют 4,4′-дихлордифениламинкарбоновую-2 к-ту (**V**), выход 8,5 *г*, т. пл. 227—229° (из CH_3COOH). Нагреванием 2 *г* **IV** с 4 *мл* $SOCl_2$ получают хлорангидрид **IV**, выход 1,5 *г*, т. пл. 142—145° (из петр. эф.). Аналогично получен хлорангидрид **V** (**VI**), т. пл. 134—135° (из петр. эф.). Смесь 1,5 *г* **VI**, 1,2 *г* 1-диэтиламино-4-аминопентана и 10 *мл* C_6H_6 кипятят 1 час, прибавляют 3 *мл* $POCl_3$, кипятят еще 2 часа, после обычной обработки получают дихлоргидрат 9-(1′-диэтиламинопентил-4′)-амино-**I**, т. пл. 254° (из смеси сп.-ацетон). Аналогично синтезированы дихлоргидраты следующих производных **I** (указаны заместитель в положении 9, т. пл. в °C): (1′-диэтиламинопропил-3′)-амино, 237—239; (1′-морфолинопропил-3′)-амино, 236; (1′-пиперидинопропил-3′)-амино, 243—245; дихлоргидраты следующих производных **II** (указаны заместитель в положении 9, т. пл. в °C): (1′-пиперидинопропил-3′)-амино, 245; (1′-морфолинопропил-3′)-амино, 242; дипикраты следующих производных **II** (указаны заместитель в положении 9, т. пл. в °C): (1′-диэтиламинопентил-4′)-амино, 202—205; (2′-диэтиламинопентил-4′)-амино, 185—187. Часть I см. РЖХим, 1956, 58082. А. Гуревич

23031. Изучение производных фенантридина. П а т е л, П а т е л (Studies in phenanthridine compounds. P a t e l R. P., P a t e l H. R.), Indian J. Pharmacy, 1956, **18**, № 8, 334—337 (англ.)

С целью изучения фармакологич. свойств синтезированы N-метилгидрофенантридин (**I**) и N-тетрагидробенздигидрофенантридин (**II**). Взаимодействием $C_6H_5NHCH_3$ (**III**) с *о*-$O_2NC_6H_4CH_2Cl$ (**IV**) получен *о*-нитробензилметиланилин (**V**), восстановлением которого до *о*-аминобензилметиланилина (**VI**) с последующей циклизацией получен **I**. Аналогично из **IV** и тетрагидрохинолина (**VII**) получен *о*-нитробензил-(**VIII**) и *о*-аминобензилтетрагидрохинолип (**IX**), который циклизацией превращен во **II**. Кипятят 5 час. р-р 36 *г* **III** и 28 *г* **IV** в 20 *мл* абс. спирта, отгоняют спирт, остаток разбавляют водой и по охлаждении получают **V**, т. пл. 74° (из сп.). Аналогично из **IV** и **VII** (4 часа) получают **VIII**, т. пл. 110—111° (из сп.). К р-ру 3 *г* **V** в 30 *мл* конц. HCl добавляют 8 *г* Zn-пыли (т-ра не > 20°), размешивают до обесцвечивания р-ра, фильтруют, к фильтрату добавляют NH_4OH, экстрагируют $CHCl_3$ и получают **VI**; ацетат, т. пл. 127—128° (из водн. сп.). Аналогично из **VIII** (2 часа) получают **IX**, т. пл. 93° (из сп.). К р-ру 4,8 *г* **VI** в 40 *мл* CH_3OH и 40 *мл* 4 н. H_2SO_4 при 0° добавляют 1,6 *г* $NaNO_2$ в 15 *мл* воды, кипятят 45 мин., добавляют 2,4 *г* Zn-пыли и 7,2 *мл* конц. HCl, кипятят до обесцвечивания р-ра, отгоняют спирт, остаток фильтруют, к фильтрату добавляют NH_4OH, экстрагируют эфиром и получают **I**; пикрат, т. пл. 227° (разл.; из

CH_3COOH). Аналогично из **IX** получают **II**; перхлорат, т. пл. 275° (разл.; из сп.). Р. Журин

23032. Восстановление никелем Ренея. Часть VII. Синтез 1-азанафтацена. Десаи, Раманатхан, Венкатараман (Raney nickel reductions: Part VII — A sunthesis of 1-azanapthacene. Desai N. B., Ramanathan V., Venkataraman K.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B — C) 15**, № 6, B279—B285 (англ.)

Описан синтез 1-азанафтацена (**I**): 12-хлор-1-азанафтацендион-6,11 (**II**) (полученный по Скраупу из 1-хлор-2-аминоантрахинона (**III**)) дехлорирован $Na_2S_2O_4$ в щел. р-ре в 1-азанафтацен-6,11-дион (**IV**), превращенный в динатровую соль дисульфоэфира 6,11-диокси-1-азанафтацена (**V**), гидролизованную и восстановленную над сплавом Ni-Al в щел. р-ре в 1,2,3,4,7,8,9,10-октагидро-1-азанафтацен (**VI**), дегидрированный над Pd/C в **I**; **I** образуется также с незначительным выходом при непосредственном восстановлении **IV** Zn-пылью в смеси NaCl-$ZnCl_2$. При попытке дегидрирования **VI** перегонкой над PbO, или 72-час. кипячением над Pd/C в *n*-цимоле получен 7,8,9,10-тетрагидро-1-азанафтацен (**VII**), а при нагревании N-бензоильного производного **VI** (**VIa**) с 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохиноном (**VIII**) — N-бензоильное производное (**IX**) 1,2,3,4-тетрагидро-1-азанафтацена (**X**), гидролизованное кипящим 15%-ным метанольным р-ром KOH в **X**, т. пл. 251° (разл., из бзл.-гексана). Строение **VI**, **VII** и **X** подтверждено данными УФ-спектров. К смеси 50 *г* **III** в 0,4 *л* конц. H_2SO_4 и 50 *г* As_2O_5 добавляют (1 час, 100°) 50 *г* глицерина в 75 *мл* воды, нагревают 1 час при 135°, смешивают с водой и получают **II**, выход 32 *г*, т. пл. 318° (из *о*-$C_6H_4Cl_2$). К взвеси 30 *г* **II** в р-ре 75 *г* NaOH в 2 *л* воды добавляют при 60° 90 *г* $Na_2S_2O_4$, размешивают 3 часа при 60° и получают **IV**, выход 22 *г*, т. пл. 322° (из *о*-$C_6H_4Cl_2$). К смеси 120 *мл* диметилформамида (**XI**) и 80 *мл* ацетона приливают при 5° 70 *г* метилового эфира хлорсульфоновой к-ты, добавляют 20 *г* **IV**, затем 20 *г* порошка Cu, размешивают 5 час. при 10°, выливают в 1 *л* 6%-ного р-ра NaOH, извлекают бензолом **XI** и получают р-р, содержащий 21,6 *г* **V**. В р-р 20 *г* **V**, разб. до 2 *л* и содержащий 200 *г* NaOH, добавляют в течение 3 час. при 100° 200 *г* сплава Ni-Al, размешивают еще 3 часа, отделяют осадок, продукт извлекают спиртом, р-ритель отгоняют, остаток возгоняют при 200°/0,5 *мм* и получают **VI**, выход 3,1 *г*, т. пл. 209° (из петр. эф.); хлоргидрат, т. разл. 195—200°, производное с $C_6H_5(NO_2)_3$, т. пл. 196° (из сп.); **VIa**, т. пл. 188° (из сп.). 0,2 *г* **VI**, 0,1 *г* 10%-ного Pd/C и 5 *мл* дифенилового эфира кипятят 10 час. в атмосфере CO_2, отгоняют р-ритель, продукт растворяют в C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают **I**, выход 0,02 *г*, т. пл. 245,5° (из бзл.-гексана); хлоргидрат, т. разл. 235—240°. 1 *г* **IV**, 1 *г* NaCl, 1 *г* Zn-пыли и 5 *г* сплавленного $ZnCl_2$ нагревают 10 мин. при 290—300°, продукт растворяют в 0,1 *л* 3%-ной HCl, остаток извлекают щел. р-ром $Na_2S_2O_4$, затем бензолом и, после хроматографирования бензольного р-ра на Al_2O_3, получают **I**, выход 0,004 *г*. 0,5 *г* **VI** перегоняют в токе CO_2 над 10 *г* PbO, продукт растворяют в смеси гексан-бензол, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают **VII**, выход 0,1 *г*, т. пл. 212°; пикрат, т. пл. 271° (разл., из сп.), и дигидроазанафтацен, выход 0,015 *г*, т. пл. 214°. К 0,4 *г* **VIa** в 5 *мл* C_6H_6 постепенно добавляют 0,55 *г* **VIII** в 10 *мл* C_6H_6, кипятят 2 часа, разбавляют петр. эфиром, фильтруют, отгоняют р-ритель и получают **IX**, выход 0,3 *г*, т. пл. 216° (из сп.). Приведены кривые УФ-спектров **I**, **VI**, **VII** и **IX** в гептане. Часть VI см. РЖХим, 1956, 74852. Д. Витковский

23033. Изучение семичленных гетероциклических соединений, содержащих азот. 1. Синтез хлоргидрата 1-азациклогептанов-4. Йокоо, Моросава (Studies on seven-membered heterocyclic compounds containing nitrogen. I. Synthesis of 1-azacycloheptan-4-one hydrochloride. Yokoo Akira, Morosawa Shiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 5, 631—632 (англ.)

Описан синтез хлоргидрата 1-азациклогептанона-4 (**I**) по схеме: этиловый эфир N-бензил-N-(β-карбэтоксиэтил)-γ-аминомасляной к-ты (**II**) → 1-бензил-1-азациклогептанон-4 (**III**) → **I**. К кипящей суспензии C_2H_5ONa (из 2,3 *г* Na) в 400 *мл* ксилола добавляют (16 час) 32,1 *г* **II** в 200 *мл* ксилола и отгоняют смесь спирта и ксилола (до т-ры кипения ксилола). Смесь экстрагируют водой и 2 н. HCl, соединенные экстракты кипятят 5 час. с 240 *мл* конц. HCl и отгоняют HCl под вакуумом. Остаток подщелачивают 50%-ным KOH до pH 8 и экстрагируют эфиром (5×50 *мл*). Водн. р-р сильно подщелачивают и экстрагируют эфиром, из которого осаждают HCl (газом) хлоргидрат **III** (**IV**) и переосаждают его эфиром из 12 *мл* CH_3OH, выход 5,2 *г*, т. пл. 186—187° (разл.; из CH_3OH-эф); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 206° (разл.; из воды). Разложением последнего 50%-ным KOH получен **III**, т. кип. 115—118°/0,01 *мм*. Р-р 4 *г* **IV** в 150 *мл* воды гидрируют с 0,3 *г* PdO при ~ 20° до поглощения теоретич. кол-ва H_2, выход **I** 84%, т. пл. 171° (разл.; из сп. и эф.). ДНФГ **I** получен в виде модификаций с т. пл. 212° (разл.) (**Va**) и 152—155° (разл.) (**Vб**). Кипячением с HCl (к-той) в CH_3OH **Va** переводят в **Vб**. Действием CH_2N_2 на 1-бензоил-1-азациклогексанон-4 получено масло с т. кип. 172—179°/0,01 *мм*, вероятно, N-бензоильное производное основания **I** (**VI**); ДНФГ, т. пл. 175—176°. Перевести **VI** в основание **I** гидролизом HCl (к-той) не удалось; выделено лишь некристаллизующееся масло, из которого получен ДНФГ, не дающий депрессии с **Vб**. Циклизация по Дикману этилового эфира N-бензоил-N-(β-карбэтоксиэтил)-γ-аминомасляной к-ты не удалась. А. Точилкин

23034. Синтезы производных пиразолона. 1. Синтезы 4-формилантипирина и некоторые его реакции. Ито (ピラツオロン誘導體の合成研究. 第1報. 4-フオルミルアンチピリンの合成とその二, 三の反應に就いて. 伊藤磯雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 2, 167—169 (япон.; рез. англ.)

С целью получения производных антипирина, имеющих терапевтич. значение, был получен как промежуточный продукт 4-формилантипирин (**I**) действием диметилформамида или формилметиланилида, в присутствии $POCl_3$, на антипирин, выходы 88,1% и 53,2% соответственно. При конденсации **I** с малоновой к-той, нитрометаном, гиппуровой к-той, и дикетопиперазином получены соответственно: β-антипиринилакриловая к-та, выход 40,3%, т. пл. 210—211° (разл.), 4-(β-нитроэтилен)-антипирин, выход 70,8%, т. пл. 160—160,5°, 2-фенил-4-(β-антипиринилметилен)-оксазолон-5, выход 51%, т. пл. 224° (разл.), 3-(β-антипиринилметилен)-дикетопиперазин, выход 65,0%, т. пл. 263—264°. Бензоиновой конденсацией и р-цией Канницаро получены соответственно 4-(β-антипиринилакрилоил)-1-фенил-2-метилпиразолон-5, выход 29%, т. пл. 258°, и 4-ацетил-1-фенил-2-метилпиразолон-5, выход 82%, т. пл. 218°. Резюме автора

23035. К синтезам гистаминоактивных 4-аминоалкилимидазолов из диаминоалканонов. Михальский, Крчма, Гадачек (Příspěvek k synthesám histaminově aktivních 4-aminoalkyl-imidazolů na základě diaminoalkanonů. Michalský Jiří, Krčma Antonín, Hadáček Jaromír), Práce Brněnski základ. ČSAV, 1955, **27**, № 11, 535—544 (чеш.; рез. нем., русс.)

На основе прежних работ (РЖХим, 1955, 37336; 1956, 61564) разработан общий метод синтеза 4-аминоалкилимидазолов (**I**), обладающих гистаминоподобным

действием. Для синтеза **I** из фталимидокарбоновых к-т через их хлорангидриды действием диазометана получают фталимидодиазокетоны, из последних фталимидобромкетоны, которые по Габриэлю превращают в диаминоалканоны, последние при конденсации с HCNS образуют 4-аминоалкил-2-меркаптоимидазолы, превращающиеся в **I** при действии $FeCl_2$. Так были получены 4-γ (**II**) и 4-п-β-аминопропилимидазол (**III**). К суспезии 450 *мг* 1-диазо-5-фталимидопентанона-2, в 5 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 40%-ную HBr до прекращения выделения N_2, через 1 час, разбавлением ледяной водой выделен 1-бром-5-фталимидопентанон-2 (**IV**), выход 94%, т. пл. 133,5° (испр., из CH_3OH). После нагревания (8 час., 100°) 1,2 *г* фталимидкалия (**V**), 2 *г* **IV** и 60 *мл* диметилформамида (**VI**) и разбавления водой получают 1,5-дифталимидопентанон-2 (**VII**), выход 79%, т. пл. 235,5—236° (испр., из лед. CH_3COOH). Суспензию 850 *г* **VII** в 60 *мл* смеси конц. HCl и CH_3COOH (1:1) кипятят 36 час., упаривают до 8 *мл*, охлаждают, фильтруют, маточный р-р упаривают, добавляют абс. спирт, выделяют дихлоргидрат 1,5-диаминопентанона-2 (**VIII**), выход 47%, т. пл. 155—156° (испр., из сп.-эф.). При нагревании (1 час, 100°) смеси 150 *мг* **VIII**, 3 *мл* воды и 100 *мг* NaCNS получают хлоргидрат 2-меркапто-4-γ-аминопропилимидазола (**IX**), выход 91%, т. пл. 237—238°. Р-р 100 *мг* **IX** и 800 *мг* $FeCl_2$ в 10 *мл* воды нагревают (1 час, 100°), нейтрализуют Na_2CO_3 и с водн. р-ром 300 *мг* пикриновой к-ты получают дипикрат **II**, выход 53%, т. пл. 241—242° (разл., испр., из разб. сп.). Так же, как **IV**, из 1-диазо-4-фталимидопентанона-2 получают 1-бром-4-фталимидопентанон-2 (**X**), выход 88,1%, т. пл. 105° (испр., из абс. сп.). Из 3 *г* **X**, 1,8 *г* **V** и 50 *мл* **VI** (6 час., 100°) получают 1,4-дифталимидопентанон-2 (**XI**), выход 24%, т. пл. 215—216° (из CH_3COOH). Из **XI** получают дихлоргидрат 1,4-диаминопентанона-2 (**XII**), выход 91%, т. пл. 184—185° (испр.). При упаривании смеси 200 *мг* **XII**, 1 *мл* воды и 130 *мг* NaCNS получают хлоргидрат 2-меркапто-4-β-аминопропилимидазола (**XIII**), выход 97,6%, т. пл. 273—274° (испр., из CH_3OH). Из **XIII** получен дипикрат **III**, выход 50%, т. разл. 219° (из воды). Подобно **IV** из **I** получают диазо-3-фталимидобутанон-2-1-бром-3-фталимидобутанон-2 (**XIV**), выход 85%, т. пл. 100° (из воды, испр.). Так же, как **VII**, из **XIV** получают 1,3-дифталимидобутанон-2 (**XV**), выход 67%, т. пл. 216° (испр., из лед. CHCOOH). При попытке омыления **XV** отщепляются обе аминогруппы. И. Котляревский

23036. Дальнейшие исследования стильбеновых и дифенилэтановых производных. Новые 2-метилимидазолины. Сообщение V. Каваллини, Массарани, Нарди (Ulteriori ricerche sopra derivati stilbenici e difenileanici nuove 2-metilimidazoline. Nota V. Cavallini G., Massarani E., Nardi D.), Farmaco Ed. scient., 1956, **11**, № 4, 378—388 (итал.; рез. англ.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение IV, РЖХим, 1955, 51886) с целью фармакодинамич. испытаний получены 2-(4'-стильбенметил)- (**I**), 2-(4'-стильбеноксиметил)- (**II**), 2-(4'-дифенилэтанметил)- (**III**) и 2-(4'-дифенилэтаноксиметил)-имидазолин (**IV**). Смесь 0,1 моля 4-оксидифенила, 0,1 моля NaOH и 300 *мл* ацетона нагревают 30 мин. на водяной бане, затем вводят 0,15 моля хлорацетонитрила, кипятят 2 часа, фильтруют, удаляют р-ритель, остаток обрабатывают 5%-ным NaOH, извлекают эфиром, разгонкой выделяют нитрил 4-дифенилилоксиуксусной к-ты (**V**), выход 48%, т. кип. 160°/0,5 *мм*, т. пл. 72—74°, (из безводн. сп.). Аналогично получают (в-во, выход в %, т. пл. в °С (из сп.)): нитрил стильбен-4-оксиуксусной к-ты, 60, 118—120; нитрил дифенилэтан-4-оксиуксусной к-ты, 75, 50 (т. кип. 165°/0,5 *мм*). Через смесь 0,02 моля **V**, 0,02 моля безводн. этанола и 80 *мл* абс. эфира пропускают HCl (газ) до насыщения, через 12 час. (0°) получают хлоргидрат дифенил-4-оксиацетиминоэтилового эфира, выход 67%, т. пл. 185—187°. Аналогично получают (в-во, выход в %, т. пл. в °С): хлоргидрат стильбен-4-оксиацетиминоэтилового эфира (**VI**), 94, 228—230; хлоргидрат дифенилэтан-4-оксиацетиминоэтилового эфира, 68, 128—129, хлоргидрат стильбен-4-ацетиминоэтилового эфира, 63, 243—244, хлоргидрат дифенилэтан-4-ацетиминометилового эфира (р-цию проводят в CH_3OH), 76, —. К 0,02 моля **VI** медленно прибавляют 0,03 моля безводн. этилендиамина в 180 *мл* безводн. спирта, кипятят 4 часа, подкисляют спирт. р-ром HCl (конго), упаривают в вакууме досуха, обрабатывают водой, подщелачивают, осадок длительно экстрагируют CH_2Cl_2, выделяют **II**, выход 81%, т. пл. 186—187° (из ацетона), хлоргидрат, т. пл. 240°. Аналогично получают (в-во, выход в %, т. пл. в °С, т. пл. хлоргидрата в °С): **IV**, 75, 120, 187; **I**, 57, 172 (из бзл. и сп.), —; **III**, 74, 203, —; пикрат, т. пл. 148—150°. 0,1 моля 4-формилстильбена (**VII**), 0,01 моля изопропилата Al и 1200 *мл* изопропанола кипятят с отгонкой 5 час., выливают в 100 *мл* 10%-ной H_2SO_4, извлекают эфиром 4-оксиметилстильбен (**VIII**), выход 94%, т. пл. 166—167° (из CH_3OH). Каталитич. гидрированием **VII** или **VIII** в CH_3OH (5%-ный Pd/C), получают 4-оксиметилдифенилэтан, выход 94—100%, т. пл. 57—58°. К 0,02 моля **VIII** в 60 *мл* толуола постепенно добавляют 0,04 моля $SOCl_2$ в 60 *мл* толуола, нагревают 1 час при 100°, выделяют 4-хлорметилстильбен (**IX**), выход 87%, т. пл. 116° (из лигр.). Аналогично (PCl_5 вместо $SOCl_2$) получают 4-хлорметилдифенилэтан, выход 87%, т. кип. 150°/0,5 *мм*. 0,01 моля **IX**, 0,015 моля KCN и 200 *мл* спирта кипятят 12 час., выделяют нитрил стильбен-4-уксусной к-ты, выход 45%, т. пл. 121° (из лигр.). Аналогично получают нитрил дифенилэтан-4-уксусной к-ты, выход 77%, т. кип. 172°/0,5 *мм*. Л. Яновская

23037. Изучение противораковых соединений. VI. Замещенные 2-(альдополиоксиалкил)-бензимидазолы. Хейл, Эмерсон, Гассер, Чейс, Фолкерс (Studies on carcinolytic compounds. VI. Substituted 2-(Aldo-polyhydroxyalkyl)-benzimidazoles. Heyl Dorothea, Emerson Gladys, Gasser Marjorie M., Chase Edith C., Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 17, 4491—4492 (англ.)

Ранее описанными методами (Moore S., Link K. P., J. Biol. Chem., 1940, **133**, 293; Dimler R. G., Link K. P., там же, 1943, **150**, 345) синтезирован ряд 2-(альдополиоксиалкил)-бензимидазолов (**I**), некоторые из которых испытаны на активность против лимфосаркомы у мышей и показали слабый эффект. Перечислены заместители у бензимидазола, выход **I** в %, т. пл. °С (все с разл., из воды или разб. сп.), $[\alpha]^{25}D \pm 2$ (кроме оговоренных с 2; 5%-ная лимонная к-та): 5-метил-D-глюко, 80, 205—206, +10; 5-метил-D-рибо, 77, 192—193, +17; 5-метил-L-арабо (**Ia**), 84, 238—239 (переосаждение NH_4OH из разб. HCl (ПО), +47, 5-метил-D-арабо, 66, 238—239, —44 (21°); 5-метил-D-галакто, 60, 222—223 (путем ПО)), +42; 5-метил-D-манно, 49, 228—229, —20 (21°); 5-метил-L-рамно, 14, 230—232, +26 (21°); 5,6-диметил-D-рибо, 61, 227—229, +34 (24°, *c* 1; пиридин) пикрат, т. пл. 206,5—207° (разл.), $[\alpha]^{24}D + 33 \pm 2$ (*c* 1, пиридин); 5,6-диметил-L-арабо, 79, 251—252, +43 (*c* 1); пикрат, т. пл. 215—216°; 5-хлор-D-глюко, 60, 227—229 (путем ПО), +9 (26°); 5-хлор-D-рибо, 41, 235—236 (путем ПО), +20 (24°), 5-хлор-L-арабо, 46, 241—242 (путем ПО), +45 (24°, 0,3 н. HCl); 5-хлор-D-галакто, 38, 240—242 (путем ПО), +40 (24°); 5-хлор-D-манно, 38, 235—236, —19, (21°, *c* 1); 5-хлор-D-рамно, 34, 234—235, +25, (21°); 5,6-дихлор-D-глюко, 75, 232—233 (путем ПО), +7 (26°, *c* 1, 0,3 н. HCl); 5,6-дихлор-D-рибо, 57, 239—241 (путем ПО), +16 (26°, 0,3 н. HCl);

5,6-дихлор-L-арабо; 50, 242—243 (путем ПО), +41 (26°, 0,3 н. HCl); 5,6-дихлор-D-галакто, 38, 262—263 (путем ПО), +43 (26°, 0,3 н. HCl); L-ликсо, 28, 192—192,5, +14. Относительно активным является Ia. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 25813. А. Точилкин

23038. Некоторые производные 4-пропилпиридина и 5,6-бензхинолина. Рис (Some derivatives of 4-propylpyridine and 5,6-benzoguinoline. Rees C. W.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3684—3685 (англ.)

В связи с сильными антибактериальными свойствами препаратов из 8-оксихинолина и N-окиси 2-меркаптопиридина (Shaw и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4362) синтезированы N-окиси (ОК) следующих в-в: 2-окси-4-метил-5,6-бензхинолина (**I**), 2-меркапто-4-метил-5,6-бензхинолина (**II**) и 2-меркапто-4-*н*-пропилпиридина (**III**). Описываются методы получения 4,5-дигидро-2-(3-оксинафтил-2)-глиоксалина (**IV**) и гидразида 4-*н*-пропилпиколиновой к-ты (**V**, к-та). 7,8 *г* 2-хлор-4-метил-5,6-бензхинолина (**VI**) и р-р 1,2 *экв* пербензойной к-ты в 150 *мл* $CHCl_3$ оставляют при 20° на 9 дней, промывают 2н. Na_2CO_3, упаривают досуха и непрерывной экстракцией лигроином удаляют исходный **VI**; в остатке ОК **VI**, выход 40%, т. пл. 208° (из сп.). 1,4 *г* ОК **VI** в 5 н. NaOH кипятят 8 час., разбавляют водой до 250 *мл*, немедленно фильтруют, к р-ру добавляют 2 *г* *три*-(оксиметил)-аминометана (буфер) и H_2SO_4 до pH 8,5. После охлаждения отфильтровывают **I** и фильтрат подкисляют до pH 2, получают 0,4 *г* ОК **I**, т. пл. 248° (из *н*-C_4H_9OH). К р-ру 2 *г* ОК **VI** в 40 *мл* кипящего спирта прибавляют 1 час 1 *экв* 4 н. NaHS, через 30 мин. спирт удаляют, остаток подкисляют H_2SO_4 до pH 2 и полученный ОК **II** очищают осаждением (pH 2) из 1 н. NaOH и затем из 2%-ного р-ра $NaHCO_3$, выход ОК **II** 0,2 *г*, т. пл. 173° (из ацетона). 10 *г* 2-бром-4-пропилпиридина, 1,2 *экв* пербензойной к-ты в 127 *мл* $CHCl_3$, оставляют на 5 дней, экстрагируют 6 н. HCl и кислые вытяжки упаривают досуха при 90°/20 *мм*. К остатку в 25 *мл* воды, (pH 6) прибавляют (~ 100, 45 мин.) 23,5 *мл* 4 н. NaHS, размешивают 45 мин. и при pH 2 экстрагируют $CHCl_3$ ОК **III**, т. кип. 94—96°/0,01 *мм*, $n^{23}D$ 1,6090. 1,5 *г* **V**, 1,05 *г* свежеосажденной Ag_2O, 1,42 *г* C_2H_5J и 8 *мл* сухого ксилола кипятят 30 мин. и выделяют 1,6 *г* этилового эфира **V** (масло); пикрат т. пл. 80° (из бзл-петр. эф.), который (1,35 *г*) с 90%-ным $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте (20°, 4 дня) дает 1,24 *г* гидразида **V**: пикрат, т. пл. 111° (из бзл.); хлоргидрат, т. пл. 200—201° (из сп.-эф.). 4,5 *г* 3-окси-2-нафтамида и 1,6 *мл* этилендиамина нагревают (140°, 1,5 часа и 180°, 1,5 часа), отгоняют примеси при 180°/20 *мм* и получают **IV**, выход 3 *г*, т. пл. 222° (из сп.), возгоняется при 150°/0,01 *мм*. Б. Дубинин

23039. О 4,6-дикетогексагидропиримидинах. Рёнерт (Über 4,6-Dioxohexahydro-pyrimidine. Röhnert Helmut), Chem. Ber., 1956, **89**, № 10, 2239-2242 (нем.)

С целью фармакологич. испытаний конденсацией диамидов дикротил-(**I**), этилбутил-(**II**), диэтил- или этилфенил-(**III**) малоновых к-т с NH_2CHO (**IV**) или C_6H_5CHO синтезированы 5,5-дикротил-(**V**), 5-этил-5-бутил-(**VI**), 5,5-диэтил-(**VII**) и 2,5-дифенил-5-этил-(**VIII**)-4,6-дикетогексагидропиримидины. **I** получен гидролизом дикротилцианацетамида (**IX**): **II** — гидролизом этилбутилцианацетамида, т. пл. 103°, синтезированного этилированием бутилцианацетамида C_2H_5Br в присутствии C_2H_5ONa. Показано, что конденсация **III** с C_6H_5CHO облегчается в присутствии $SOCl_2$. Диамид этилкротилмалоновой к-ты не реагирует с **IV**. К р-ру CH_3ONa (из 46 *г* Na в 0,6 *л* CH_3OH) приливают 84 *г* цианацетамида в 0,3 *л* CH_3OH, постепенно добавляют при т-ре < 35° 280 *г* кротилбромида, фильтруют, приливают 3—4 *л* воды и отделяют **IX**, т. пл. 103° (из сп.). К 24 *г* **IX** в 240 *мл* спирта приливают 125 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2, слабо подщелачивают 6 н. р-ром NaOH, нагревают 7 час. при 60°, смешивают с 2 *л* воды и получают **I**, т. пл. 185—186; аналогично получают **II**, т. пл. 185°. 20 *г* **I** и 80 *г* **IV** нагревают 9 час. при 200° и извлекают кипящим спиртом **V**, т. пл. 317—319°. Аналогично получают **VI**, т. пл. 258° (из C_4H_9OH), и **VII**, т. пл. 288—289° (из C_4H_9OH). 12 *г* **III**, 24 *г* C_6H_5CHO и 1,5 *мл* $SOCl_2$ нагревают 15 час. при 150° и получают **VIII**. Д. Витковский

23040. Реакции пиримидинов. Часть I. Пиримидины из диамида малоновой кислоты. Браун (Pyrimidine reactions. Part I. Pyrimidines from Malondiamide. Brown D. J.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2312—2314 (англ.)

Модификацией синтеза 4,6-диоксипиримидинов (ДОП) из малондиамидов и сложных эфиров (СЭ) (Remfry F. G. P., J. Chem. Soc., 1911, **99**, 610; Hull R., там же, 1951, 2214) получены некоторые 5-алкиламино- и 2-алкилзамещ. ДОП. При самоконденсации малондиамида (**I**) или при р-ции его с СЭ, менее реактивными чем $HCOOC_2H_5$, образуется 2-карбамидометил-4,6-диоксипиримидин (**II**). К 300 *мл* спирт. 33%-ного р-ра CH_3NH_2 прибавляют (10 мин.) 30 *г* α-броммалондиамида (**III**), растирая смесь, и через 30 мин. получают α-метиламиномалондиамид (**IV**), выход 23,2 *г*, т. пл. 200—201° (из 0,2%-ного спирт. CH_3NH_2). Кипятят 2 часа 13 *г* **II** с 12,5 *мл* этилформиата (**V**) и C_2H_5ONa (из 4,7 *г* Na) в 150 *мл* спирта, отгоняют спирт под вакуумом, остаток подкисляют до pH 5. Выход 4,6-диокси-5-метиламинопиримидина (**VI**) 8,4 *г*, т. пл. 240° (разл.; из воды). С формамидом (**VII**) вместо **V** выход **VI** составляет 5,2 *г*. Кипятят 2 часа с размешиванием 184 *г* **I** с 410 *мл* этилового эфира *н*-валериановой к-ты и C_2H_5ONa (83 *г* Na) в 2700 *мл* спирта, охлаждают 12 час., отфильтровывают от Na-соли **II**, фильтрат упаривают под вакуумом и остаток (в 450 *мл* воды) подкисляют до pH 2,5. Выход 2-*н*-бутил-4,6-диоксипиримидина (**VIII**) 21 *г*, т. пл. 300° (разл.; из сп.). Na-соль **II** в 600 *мл* воды подкисляют до pH 2—3, получая 39 *г* **II**, т. разл. > 200° (из воды). Кипячением 30,6 *г* **I** со спирт. C_2H_5ONa (13,8 *г* Na) получают 8,2 *г* **II**. Аналогично **VIII** из этилового эфира *н*-масляной к-ты получают 2-*н*-пропил-4,6-диоксипиримидин, т. пл. 296° (разл.; из сп.). 9,6 *г* **VIII** вносят (15 мин.) в смесь 12 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) и 30 *мл* CH_3COOH при 40—50°, размешивают 30 мин. и выливают в воду со льдом, выход 2-*н*-бутил-4,6-диокси-5-нитропиримидина (**IX**) 6,1 *г*, т. пл. 265° (разл.; из сп.). Кипятят 1 час 4,25 *г* **IX** с 22 *мл* $POCl_3$ и 5,5 *мл* диэтиланилина, отгоняют 15 *мл* $POCl_3$, остаток разлагают льдом и экстрагируют эфиром 2-*н*-бутил-4,6-дихлор-5-нитропиримидин (**X**), выход 3,8 *г*, т. кип. 142—143°/17 *мм*. К 2,5 *г* **X** в 30 *мл* эфира прибавляют (1 час) 3 *мл* 10%-ного р-ра NH_3 в CH_3OH, спустя 1 час осадок промывают этилацетатом и соединенные фильтраты упаривают в вакууме, выход 4-амино-2-*н*-бутил-6-хлор-5-нитропиримидина (**XI**) 1,5 *г*, т. пл. 132°(из бзл.). Нагревают (1,5 часа, 95°) 1 *г* **XI** с 20 *мл* водн. 1,25 *М* р-ра NaSH, подкисляют до pH 5 и экстрагируют продукт 60 *мл* кипящей воды, выход 4,5-диамино-2-*н*-бутил-6-меркаптопиримидина (**XII**) 0,6 *г*, т. пл. 186—187° (из воды). Кипячением (1 час) 1,5 *г* **XII** с 6 *г* скелетного Ni (влажного) в 55 *мл* 1,5 н. NH_4OH и упариванием фильтрата выделяют 4,5-диамино-2-*н*-бутилпиримидин, выход 87%, т. пл. 121—122° (возгонка при 105°/0,001 *мм*). При синтезе ДОП СЭ можно заменить амидами. Из 10,2 *г* **I** и 6.5 *мл* **VII** получают 5,8 *г* 4,6-диоксипиримидина (**XIII**); с **IV** выход **XIII** 4,5 *г*. Нагревают 20,4 *г* **I** с 22 *г* амида пропионовой к-ты и C_2H_5ONa (9,2 *г* Na) и обрабатывают смесь, как при синтезе **VIII**. Выход 2-этилзамещ. **XIII** 1,55 *г*, т. пл. 294° (разл.; из воды); побочно образуется 2,8 *г* **II**. Кипячением с водн. NaOH ДОП расщепляются с образованием NH_3. Потенциометрич. титрование

ДОП щелочью не дало определенных результатов. Для выяснения характера действия оснований на ДОП кипятят 2 часа 1 *г* 5-бром-4,6-диоксипиримидина с 2,5 *мл* влажного пиперидина (**XIV**) и добавляют 5 *мл* воды, выход α-пиперидилмалондиамида 0,5 *г*, т. пл. (из воды); получен также нагреванием III с XIV (100°). Аналогично при действии **XIV** (кипячение 2 часа) **XIII** расщепляется до **I**.

А. Точилкин

23041. Получение 4-замещенных 2-диметиламино-5-нитро-и-5-аминопиримидинов. Сондерс (Preparation of 4-substituted 2-dimethylamino-5-nitro- and-5-amino-pyrimidines. Saunders D. G.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3232—3234 (англ.)

В поисках новых цветных проявителей (ЦП) синтезирован ряд 4-замещ. 2-диметиламино-5-нитро-и-5-аминопиримидинов. 2-диметиламино-4-оксипиримидин (I) переведен в 5-нитро-I (**II**) и далее в 5-амино-I (**III**). **II** превращен в 2-диметиламино-4-хлор-5-нитропиримидин (**IV**), последний — в 5-амино-2-диметиламинопиримидин (**V**). С 1 *экв* CH_3ONa **IV** образует 2-диметиламино-4-метокси-5-нитропиримидин (**VI**), избыток CH_3ONa приводит, по-видимому, к 2,4-диметокси-5-нитропиримидину (**VII**). При восстановлении **VI** образуется 5-амино-2-диметиламино-4-метоксипиримидин (**VIII**). Обработкой **IV** спирт. NH_3 получен 4-амино-2-диметиламино-5-нитропиримидин (**IX**), восстановленный затем в 4,5-диамино-2-диметиламинопиримидин (X). **III**, **V**, **VIII** и **X** действуют как слабые ЦП. **I** получают ранее описанным методом (РЖХим, 1955, 43046), но в-во выделяют при pH ∼5 (твердой $Na_2CO_3 + CH_3COOH$), р-р упаривают досуха, остаток извлекают ацетоном, выход **I** 81%, т. п. 172—175° (из ацетона). К охлажд. до 0° смеси 8 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) и 8 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют 10 *г* **I** (т-ра не выше 70°), нагревают (100°, 45 мин.), выливают в воду, выход **II** 68%, т. пл. 304—311°. 12 *г* **II** кипятят с 120 *мл* $POCl_3$ до прекращения выделения HCl, после охлаждения отфильтровывают **IV**, маточный р-р выливают на лед, собирают **II**, образовавшийся при гидролизе растворенного **IV**, и р-цию повторяют несколько раз, соединенные порции **IV** извлекают петр. эфиром в аппарате Сокслета, выход 55%, т. пл. 143°. 1 *г* **IV** кипятят ∼12 час. с р-ром CH_3ONa (115 *мг* Na и 30 *мл* CH_3OH), тонкие иглы декантируют с крупнозернистого осадка, последний снова кипятят с фильтратом, периодически повторяя эту операцию до полного исчезновения крупнозернистого осадка, выход **VI** 72%, т. пл. 178—179° (из ацетона); из маточного р-ра выделены следы **VII**, т. пл.> 310°; при избытке CH_3ONa **VII** выделяют в качестве главного продукта. 3 *г* **IV** встряхивают 12 час. с избытком насыщ. спирт. р-ра NH_3, выход **IX** 92%, т. пл. 214°. Суспензию 10 *г* **II** в 300 *мл* спирта восстанавливают на скелетном Ni (50—60°, 10 *ат*, 3 часа), горячий фильтрат обрабатывают спирт. р-ром HCl, выход III. 2HCl 88,5%, т. пл.> 310°. При восстановлении по предыдущему 4 *г* **IV** и выделении продукта р-ции в присутствии 6,3 *мл* $(C_2H_5)_3N$ получают 0,5 *г* хлоргидрата **V** (анализ неудовлетворителен). 3 *г* **VI** восстанавливают по предыдущему, р-р упаривают в вакууме, выход **VIII** · 2HCl · 2H_2O 67%, т. пл.> 300°. 4,5 *г* **IX** гидрируют аналогичным образом, р-р фильтруют в спирт. р-р HCl, выход **X** · 2HCl 88%, т. пл. 260°.

С. Гурвич

23042. Сульфаниламидные производные; соединения, полученные из 2- и 4-аминохиназолина и 1-аминофталазина. Родда (Sulphanilamide derivatives: compounds dervied from 2- and 4-aminoquinazoline and 1-aminophthalazine. Rodda H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, Sept., 3509—3512 (англ.)

Сообщаются детали получения 2-(**I**) и 4-аминохиназолинов (**II**), их сульфаниламидных (СП) и *п*-нитробензолсульфамидных (НП) производных (ср. Macbeth, Rodda, Nature, 1945, **156**, 207). Синтезирован 1-аминофталазин (**III**) и его производные. **II** получают из 4-хлорхиназолина описанным ранее методом (Dewar, J. Chem. Soc., 1944, 619), т. пл. 272—273° (из воды); ацетильное производное, т. пл. 171° (из лигр.); пикрат, т. пл. 292° (из сп.). 9,2 *г* чистого *п*-нитробензолсульфохлорида (**IV**) прибавляют при ∼0° к 6 *г* **II** в 40 *мл* безводн. пиридина, нагревают (60°, 1 час), размешивают несколько часов с 400 *мл* холодной воды, влажный осадок обрабатывают 30 мин. 400 *мл* 2%-ного NH_3 и подкислением экстракта HCl выделяют НП **II**, т. пл. 214—219° (из 50%-ного сп.), который в 120 *мл* воды + 40 *мл* спирта + 1,6 *мл* конц. HCl обрабатывают при 60—75° 4 *г* восстановленного порошка Fe до образования шоколадно-коричневой окраски, добавляют 12 *мл* 10%-ного NaOH и фильтрат подкисляют HCl, выход СП **II**, 2,4 *г*, т. пл. 255° (переосаждение из NH_4OH р-ра; из 50%-ного сп.). 12 *г* *о*-аминобензальдегида, 19 *г* нитрата гуанидина и 8 *г* Na_2CO_3, в 200 *мл* сухого декалина нагревают (180—220°, 30 мин.) с отгонкой образующейся воды, фильтруют и получают 13,6 *г* **I**, т. пл. 203—204° (осаждение NH_3 из 10%-ной HCl и возгонка в вакууме), который образуется также из 2-хлорхиназолина и 25%-ного NH_3 при нагревании в автоклаве при 250° 2 часа; ацетильное производное **I**, т. пл. 177° (из ацетона): пикрат **I**, т. пл. 253° (из ацетона) *п*-нитробензолсульфонат **I**, т. пл. 249—250° (из 50%-ного сп.). Из 4,4 *г* **IV** и 3 *г* **I** в 10 *мл* пиридина (прибавление при ∼20° и нагревание ∼100° 1 час, экстракция осадка 2%-ным NaOH) получают при pH 6,5 НП **I**, т. пл. 234—238° (из ацетона-петр. эф., 1 : 1), который восстанавливают аналогично НП **II** в СП **I**, т. пл. 286° (из 50%-ного сп.). 30 *г* 1-хлорфталазина нагревают (160°, 8 час.) с 300 *мл* ∼ 10 н. NH_3 в CH_3OH, упаривают в вакууме, остаток экстрагируют 200 *мл* кипящей воды, упаривают, экстрагируют абс. спиртом, упаривают, добавляют теоретич. кол-во NaOH в абс. спирте и из горячего фильтрата получают 17 *г* **III**, т. пл. 211° (возгонка при 190°/0,5 *мм*); хлоргидрат, т. пл. 205—206° (из *изо*-$C_5H_{11}OH$ или водн. диоксана); нитрат, т. пл. 220° (разл.; из 10%-ной HNO_3); пикрат, т. пл. 301° (из воды); *п*-нитробензолсульфонат, т. пл. 226° (из воды); ацетильное производное, т. пл. 185° (из ацетона); бензоильное производное, т. пл. 146° (из 40%-ного пиридина). Аналогично НП **II** (80°, 30 мин., экстракция примесей из осадка кипящим ацетоном) получают НП **III**, выход 6 *г* из 7,2 *г* **III**, т. пл. 229—230° (из ацетона и возгонка при 175°/0,05 *мм*). СП **III** получен из НП **III**, описано выше, т. пл. 242° (из сп.). 1,4 *г* **III** и 2,3 *г* *п*-ацетамидобензолсульфохлорида в 10 *мл* безводн. пиридина нагревают (∼100°, 1 час), выливают в воду, осадок экстрагируют 1%-ным NaOH и подкисляют фильтрат, выход 1-*п*-ацетамидобензосульфамидофталазина 2,1 *г*, т. пл. 236—237° (из диоксана), который при нагревании (∼100°, 1 час) с 20 *мл* спирта + 8 *мл* конц. HCl) дает СП **III**.

Б. Дубинин

23043. Фталазины. I. Повторное исследование получения фталазинов циклодегидратацией ацилгидразонов. Родда, Рогаш (Phthalazines. Part I. Re-investigation of the preparation of phthalazines by cyclodehydration of acylhydrazones. Rodde H. J., Rogasch P. E.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3927—3929 (англ.)

Показано, что описанный ранее (Aggarwal и др., J. Chem. Soc., 1929, 1941; 1930, 2354; Wilson, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 1901) метод получения замещ. фталазинов (I) циклодегидратацией ацилгидразинов (II) является ошибочным, на самом деле продуктами р-ции являются соответствующие альдазины RCHN= =NCHR (**III**), образовавшиеся, вероятно, в результате алкоголиза **II**. При применении в качестве циклизую-

щего агента вместо HCl в $C_5H_{11}OH$ полифосфорной к-ты (10 *г* P_2O_5 в 10 *мл* 85%-ной H_3PO_4) (**IV**) также получаются **III**, при этом все N-бензоилгидразоны дают в качестве побочного продукта C_6H_5COOH, а при двойном кол-ве P_2O_5 образуется 2,5-дифенилоксадиазол--1,3,4, т. пл. 139°. 1 *г* бензоилгидразона *о*-нитробензальдегида (V) нагревают (130—140°, 6 час.) в **IV**, выливают в 400 *мл* воды и нагревают 30 мин., получают 0,5 *г* **III** (R = *о*-$O_2NC_6H_4$), т. пл. 209°, который получается также при кипячении **V** с р-ром HCl в $C_5H_{11}OH$ или P_2O_5 в ксилоле. Подобным образом из бензоилгидразона *м*-нитробензальдегида получают **III** (R = *м*-$O_2NC_6H_4$), т. пл. 198°. 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH{=}NNHCOC_6H_5$, 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH = NNHCOCH_2C_6H_5$ и 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$-$CH{=}NNHCOCH_2$—$C_6H_3(OCH_3)_2$-3,4 дают один и тот же **III** (R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$), т. пл. 190—191° 3,4-$(OCH_2O)C_6H_3CH = NNHCOC_6H_5$ (или $CH_2C_6H_5$ вместо C_6H_5) образуют пиперональдазин т. пл. 203°, а 4-$CH_3OC_6H_4CH{=}NNHCOC_6H_5$ (или $CH_2C_6H_5$ вместо C_6H_5) дают **III** (R = 4-$CH_3OC_6H_4$) (**IIIa**), т. пл. 168°. При этих р-циях не обнаружено образования **I**. При кипячении 8 час. **IIIa** и фталевой к-ты (по 0,5 *г*) в 15 *мл* спирт. HCl выделен в виде 2,4-динитрофенилгидразона *п*-метоксибензальдегид, что доказывает строение **IIIa**.

Б. Дубинин

23044. Синтез производных 3-индолилуксусной кислоты. Сообщение I. Циклизация *п*-бромфенилгидразона левулиновой кислоты в индольное производное Амороза. Сообщение II. Получение 5-нитро-3-индолилуксусной кислоты. Амороза, Липпарини (Sintesi di derivati dell'acido 3-indolacetico. Nota I. Ciclizzazione a derivate indolico del *p*-bromofenilidrazone dell'acido levulinico. Amorosa Michele. Nota II. Preparazione dell'acido 5-nitro-3-indolacetico. Amorosa Michele, Lipparini Luigi), Ann. chimica 1956, **46**, № 5—6, 335—342, 451—456 (итал.)

I. С целью синтеза производных индола, структурно близких к 3-индолилуксусной к-те и 5-оксииндолил-β-этиламину, изучена циклизация *п*-бромфенилгидразона левулиновой к-ты (I) в 5-бром-2-метил-3-индолилуксусную к-ту (**II**). **I** получен обычным путем с выходом 84—85%, т. пл. 119—122° (из водн. CH_3OH). При действии 50 *мл* 10%-ного метанольного р-ра H_3PO_4 (кипячение 20 час.) 5 *г* **I** образуют 4,6 *г* метилового эфира **I** в виде масла, что подтверждено гидролизом последнего водно-метанольным KOH (кипячение 3 часа) до исходного **I**. При действии 12,5%-ного р-ра конц. H_2SO_4 в абс. спирте (кипячение 8 час.) 17,5 *г* **I** дают 0,1 *г* **II**, т. пл. 188—189° (из водн. сп.). Одновременно образуется этиловый эфир **I**, т. пл. 114—116° (из CH_3OH). 10 *г* **I** кипятят 20 мин. с 100 *мл* 5%-ного р-ра HCl в диоксане, осадок обрабатывают щелочью, получают 1,2 *г* *п*-бромфенилгидразина, диоксановый р-р подщелачивают содой, упаривают, остаток экстрагируют эфиром, из щел. р-ра после подкисления выделяют 1,1 *г* **II**, из эфирного экстракта получают 5,4 *г* 1-(*п*-бромфенил)-3-метилпиридазинона (**III** R=Br, R'=CH_3), т. пл. 58—59° (из эф. + петр. эф.). Смесь 5 *г* **I** и 25 *г* $ZnCl_2$ нагревают до 125° в течение 20 мин., затем до 145° в течение 30 мин., обрабатывают разб. HCl, остаток после растворения в CH_3COOH вносят в р-р соды, подкисляют и получают 0,1 *г* **II**. 5 *г* **I** и 14 *г* $ZnCl_2$ в 10 *г* абс. спирта нагревают 46 час. при 100°, выливают в разб. HCl, экстрагируют эфиром, эфирную вытяжку промывают р-ром соды, из щел. р-ра после подкисления выделяют 1,1 *г* **II**.

II. По видоизмененной методике Лангхельда (Langheld K., Ber., 1909, **42**, 2371) получен *п*-нитрофенилгидразон полуальдегида янтарной к-ты (**IV**). При циклизации **IV** посредством 5%-ного диоксанового р-ра HCl образовалось 17% 1-(4-нитрофенил)-пиридазинона-6 (**III** R = NO_2, R' = H) и 1% 5-нитро-3-индолилуксусной к-ты (**V**). При действии 12,5%-ного спирт. р-ра H_2SO_4 (нагревание 6 час.) **IV** дал этиловый эфир **V** с выходом 9—10%. Наибольший выход **V** (33%) получен при циклизации **IV** посредством р-ра $ZnCl_2$ в абс. спирте. К р-ру 14,7 *г* глутаминовой к-ты в 200 *мл* 0,5 н. NaOH, разб. до 500 *мл*, при 0° медленно добавляют 100 *мл* 7,2%-ного р-ра NaClO, смесь пропускают через вертикальную трубку, в которую одновременно вводят водяной пар. К полученному р-ру Na-соли полуальдегида янтарной к-ты добавляют р-р *п*-нитрофенилгидразина в 50%-ной CH_3COOH, выделяют **IV**, выход 71%. 10 *г* **IV** в 100 *мл* 5%-ного диоксанового р-ра HCl кипятят 30 мин., декантируют, доводят pH до 8 посредством 10%-ного р-ра соды, удаляют р-ритель в вакууме, получают 1,7 *г* **III** (R = NO_2, R' = H), т. пл. 125—127° (из воды); остаток после декантирования обрабатывают 10%-ным р-ром соды, фильтрат подкисляют разб. H_2SO_4, получают 0,1 *г* **V**. Смесь 14 *г* $ZnCl_2$ в 10 *мл* абс. спирта и 5 *г* **IV** кипятят 12 час., выливают в разб. HCl, извлекают эфиром, эфирный р-р промывают 10%-ным р-ром соды, щел. р-р подкисляют 2 н. HCl, выделяют 1,56 *г* **V**, т. пл. 206—208° (из CH_3OH). При кипячении 2 часа 1,56 *г* **V** с 1,2 *г* конц. H_2SO_4 в 15 *мл* спирта образуются 1,45 *г* этилового эфира **V**, т. пл. 94—96° (из CH_3OH-воды, 3 : 1).

Л. Яновская

23045. N-окиси 2,3-диметилхиноксалина, получение и реакция перегруппировки с уксусным ангидридом. Рознати, Палаццо (N-ossidi della 2,3-dimetilchinossalina: preparazione e reazione di traspositione con l'anidride acetica. Rosnati V., Palazzo G.), Rend. Ist. super. sanità, 1955, **18**, № 12, 1374—1388 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Действием надуксусной (**I**) или надфталевой (**II**) к-т на 2,3-диметилхиноксалин (**III**) получены N-окись **III** (**IV**) и ди-N-окись **III** (**V**). Наряду с **IV** и **V**, в случае использования **I**, образуются *о*-нитроацетанилид (**VI**) и 2-метилбензимидазол (**VII**). При использовании **II** получается в качестве побочного продукта только **VI**. Образование **VI** и **VII** объяснено присоединеним H_2O_2 в положение 2—3, разрывом связи C—C в положении 2—3 и превращением образующегося промежуточного продукта под действием окислителей в **VI** и N, N'-диацетил-*о*-фенилендиамин, который в условиях р-ции циклизуется в **VIII**. При действии $(CH_3CO)_2O$ на **IV** получен 2-метил-3-ацетоксиметилхиноксалин (**VIII**), в соответствии с аналогичной р-цией, найденной для N-окиси пиклина (РЖХим, 1955, 5621). В случае **V** образуется 2,3-диацетоксиметилхиноксалин (**IX**). Структура **IX** подтверждена независимым синтезом — действием CH_3COOK на 2,3-ди-(бромметил)-хиноксалин (**X**). При р-ции **I** и **IX** и **X** образуются лишь соответствующие моноокиси (**XI**) и (**XII**). Последняя превращается в **XI** при действии CH_3COOK. Смесь 35,7 *г* **III**, 300 *мл* лед. CH_3COOH и 50 *мл* 30%-ной H_2O_2 нагревают 9 час. при 85—90°, добавляют еще 35 *мл* H_2O_2 по истечении первых трех часов нагревания, упаривают в вакууме, растворяют в $CHCl_3$ при нагревании, фильтруют, р-ритель удаляют, остаток кристаллизуют из ацетона, растворяют в C_6H_6 и пропускают через Al_2O_3, получают 18 *г* **V**, т. пл. 190—191° (из ацетона или бзл.); ацетоновый маточный р-р упаривают, остаток растворяют в 300 *мл* C_6H_6, добавляют медленно 300 *мл* петр. эфира, фильтрат хроматографируют на 250 *г* Al_2O_3, смесью C_6H_6-петр. эфира; 1 : 1, вымывают 2,8 *г* **IV**, т. пл. 94—95° (из петр. эф.); пикрат,

т. пл. 183—184° (из сп.). Вторую фракцию элюата и маточные р-ры от кристаллизации **IV** упаривают, растворяют в смеси петр. эфира-C_6H_6; 10 :1, хроматографированием выделяют среднюю фракцию, при повторном хроматографировании которой (вымывание петр. эф.) получают 0,204 *г* **VI**. Последние фракции первоначального элюата упаривают, остаток кристаллизуют из ацетона, ацетоновый маточный р-р упаривают и остаток хроматографируют на Al_2O_3, вымыванием смесью C_6H_6-эфира; 4 : 1, выделяют 50 *мг* **VII**. К смеси 4 *г* **II** в 30 *мл* диоксана, 10,5 *г* фталевого ангидрида (**XIII**) в 100 *мл* диоксана и 100 *мл* воды при 2° добавляют по каплям 9,5 *мл* 30%-ной H_2O_2, перемешивают 1,5 часа при 2—3°, удаляют р-ритель в вакууме, аналогично вышеописанному выделяют 3 *г* **V**. К р-ру 3,9 *г* **III** в 20 *мл* диоксана добавляют 5,5 *г* **XIII** в 50 *мл* диоксана, 10 *мл* воды и при 6° вводят 4 *мл* 30%-ной H_2O_2, оставляют на 2 часа при 5—6°, затем на несколько часов при ~20°, обычной обработкой и хроматографией на Al_2O_3 (р-ритель: смесь C_6H_6-петр. эф.; 1 : 1) выделяют 1,3 *г* **IV**, при повторном хроматографировании в петр. эфире в-ва, выделенного из первой фракции элюата, и маточного р-ра после кристаллизации **IV** получают немного **VI**; из 7-й и 8-й фракции элюата выделяют 0,28 *г* **V**. К 10 *мл* кипящего $(CH_3CO)_2O$ за 10 мин. добавляют 3,5 *г* **IV**, кипятят 20 мин., разгонкой выделяют 2 *г* **VIII**, т. кип. 137°/1,5 *мм*. 1,5 *г* **VIII** омыляют кипячением (20 мин.) с 0,8 *г* KOH в 20 *мл* водн. спирта, прибавляют воду, упаривают, извлекают эфиром, получают 2-метил-3-оксиметилхиноксалин, т. пл. 170° (разл., из сп.). 1,9 *г* **V** вводят в 10 *мл* кипящего $(CH_3CO)_2O$, нагревают 45 мин. при 145°, разгонкой выделяют 1,7 *г* **IX**, т. кип. 175/1 *мм*, т. пл. 88—90° (из лигр.). 24,5 *г* **X** в 380 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 1 час. 15 мин. с 26 *г* CH_3COOK, фильтруют, удаляют р-ритель в вакууме, растворяют в $CHCl_3$, разгонкой выделяют 19,7 *г* **IX**. Смесь 7,1 *г* **X**, 300 *мг* спирта и 7 *г* NaOH в 15 *мл* воды кипятят 30 мин., добавляют воду, упаривают, эфиром извлекают 3 *г* 2,3-ди-(этоксиметил)-хиноксалина, т. кип. 118—125°/ /0,4 *мм*; 132—133°/1 *мм*. **IX** обрабатывают 30%-ной H_2O_2 (8 час. при 70—80°), получают **XI**, т. пл. 119—120° (из абс. сп.). При р-ции 5 *г* **X** с 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH (9 час. при 80—85°) образуются 4,8 *г* **XII**, т. пл. 155—157° (из сп.). 6,2 *г* **XII** в 100 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 1 час. с 6,2 *г* CH_3COOK, фильтруют, упаривают досуха, $CHCl_3$, извлекают 1,5 *г* **XI**.

Л. Яновская

23046. Барбитуровая кислота. Карреман (Barbituurzuur. Karreman G.), Chem. en pharmac. techn., 1956, **12**, № 3, 49—52 (голл.)

Обзор. Библ. 14 назв. • О. М.

23047. Потенциальные антагонисты пуринов. III. Синтезы некоторых 2-метил-6-замещенных пуринов. Робинс, Джонс, Линь Си-ху (Potential purine antagonists. III. Synthesis of some 2-methyl-6-substituted purines. Robins Roland K., Jones Jesse W., Lin Hsi Hu), J. Ogran. Chem., 1956, 21, № 6, 695—696 (англ.)

В связи с поиском антагонистов пуринов, входящих в состав некоторых биологич. систем, синтезированы: 6-окси (**I**), 6-хлор- (**II**), 6-меркапто- (**III**), 6-метилмеркапто- (**IV**) и 6-аминозамещ. (**V**)-2-метилпурины. УФ-спектры **II**—**V** подобно спектрам 6-замещ. пуринов, но благодаря наличию при $C_{(2)}$ CH_3-группы имеют слабый батохромный сдвиг. К 7 *г* **I** в 200 *мл* $POCl_3$ прибавляют 21 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$, кипятят 30 мин., упаривают в вакууме, остаток выливают на лед, подщелачивают конц. NaOH, примеси извлекают эфиром, подкисляют конц. HCl до pH 1 и эфиром экстрагируют (48 час.) **II**, разлагается при плавлении (из воды). **III** синтезируют двумя путями: 1) при кипячении 4 часа 1,7 *г* **II** с 1 *г* тиомочевины в 50 *мл* абс. спирта; 2) К смеси 56 *г* P_2S_5 и 10 *г* **I** прибавляют 500 *мл* нагретого до 160° тетралина, нагревают при 185—190° 4 часа, охлаждают, осадок кипятят 0, 5 часа в 500 *мл* воды, подщелачивают конц. NaOH, обесцвечивают углем и из кипящего р-ра при подкислении CH_3COOH получают **III**, т. пл. > 300° (из воды). При метилировании (~20°, 15 мин.) р-ра 1 *г* **III** в 5 *мл* 2 н. NaOH 0,9 *г* CH_3J получают **IV**, т. пл. 249—250° (из воды). **V** получают по общей прописи. 1—2 *г* **II** и соответствующий амин (1 моля избытка) в 100 *мл* спирта или воды, нагревают (~100°, 3—6 час.), упаривают до ~ 30 *мл*, получают следующие **V** (приведены алкил соответствующего амина, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, 45, > 300 (из водн. сп.), C_2H_5, 41, > 300 (из сп.); $(CH_3)_2$, 47, 282—285 (из воды); *п*-ClC_6H_5, 4,5, > 300 (из воды), фурфурил, 86 269—270 (из сп.). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 11772.

Р. Глушков

23048. Производные пурина с основными заместителями. I. Эрхарт, Хенниг (Basisch substituierte Purin-Derivate. I. Ehrhart Gustav, Hennig Ingeborg), Arch. Pharmazie, 1956, **298/61**, № 9—10, 453—459 (нем.)

Взаимодействием 8-(α-окси-β-бромэтил)- (**I**), 8-(α-окси-β-бромпропил-(**II**) или 8-(α-окси-α-фенил-β-бромэтил)- (**III**) кофеинов с соответствующими аминами синтезированы фармакологически интересные пуриновые аналоги адреналина и эфедрина и близкие к ним соединения: 8-(α-окси-β-метиламиноэтил)-(**IV**), 8-(α-окси-β-пиперидиноэтил)- (**V**), 8-(α-окси-β-метилбензиламиноэтил)-(**VI**), 8-(α-окси-β-метиламинопропил)-(**VII**), 8-(α-окси-β-диметиламинопропил)-(**VIII**) и 8-(α-окси-α-фенил-β-метиламиноэтил)-(**IX**) кофеины. Для получения **I** и **II** амид кофеинкарбоновой-8 к-ты (**X**) нагреванием с $POCl_3$ превращен в 8-цианокофеин (**XI**), из которого действием CH_3MgJ или C_2H_5MgBr синтезированы 8-ацетил-(**XII**) и 8-пропионил-(**XIII**)-кофеины, бромированные дибромдиоксаном (**XIV**) в 8-бромацетил-(**XV**) и 8-(α-бромпропионил)-(**XVI**)-кофеины, восстановленные по Меервейну — Пондорфу в **I** и **II**. **III** получен р-цией **XV** с C_6H_5MgBr. **XII** восстановлен в 8-(α-оксиэтил)-кофеин (**XVII**). **VII** и **VIII** выделены в двух, по-видимому, пространственно изомерных формах (**VIIa, б, VIII а, б**). Нагреванием 1,3-диметил-4,5-диаминоурацила (**XVIII**) с молочной к-той (**XIX**) синтезирован 1,3-диметил-5-лактиламино-4-аминоурацил (**XX**), превращенный действием KOH в 8-(α-оксиэтил)-теофиллин (**XXI**), окисленный CrO_3 в CH_3COOH в 8-ацетилтеофиллин (**XXII**), метилированный $(CH_3)_2SO_4$ в 2 н. р-ре NaOH в **XII**. 700 *г* **X** и 2,8 *кг* $POCl_3$ кипятят несколько часов и получают **XI**, выход 75%, т. пл. 151° (из диметилформамида). К р-ру CH_3MgJ (из 15 *г* Mg, 180 *г* CH_3J и 0,1 *л* эф.) приливают по каплям при 15—20° 90 *г* **XI** в 0,3 *л* C_6H_6, размешивают 1 час при 20° и получают **XII**, выход 65%, т. пл. 200° (из CH_3CN). Из 90 *г* **XI** в 0,3 *л* C_6H_6, 15 *г* Mg, 134 *г* C_2H_5Br и 75 *мл* эфира получают после разложения комплекса продукт, который кипятят 1 час с 0,5 *л* разб. HCl (1 : 1) и выделяют **XIII**, выход 36 *г*, т. пл. 142—143° (из CH_3CN). 215 *г* **XII** в 0,85 *л* CH_3COOH и 237 *г* **XIV** в 0,42 *л* CH_3COOH нагревают 12—15 мин. при 100°, выливают на лед и получают **XV**, выход 205 *г*, т. пл. 173° (из CH_3CN); из 116 *г* **XIII** в 0,2 *л* CH_3COOH и 116 *г* **XIV** в 0,2 *л* CH_3COOH получают **XVI**, выход 119 *г*, т. пл. 130° (из CH_3CN). 56 *г* **XII**, 53 *г* изопропилата Al и 0,6 *л* *изо*-C_3H_7OH кипятят 8—10 час., отгоняя ацетон, отгоняют р-ритель, приливают 0,2 *л* 2 н. HCl и получают **XVII**, выход 49 *г*, т. пл. 172° (из CH_3CN); аналогично получают **I**, т. пл. 185° (из CH_3CN), и **II**, т. пл. 136—138° (из CH_3CN). К 25 *г* **I** в 250 *мл* спирта и 0,1 *л* CH_2Cl_2 приливают 250 *мл* 30%-ного р-ра NH_2CH_3, через 30 мин. отделяют **IV**, выход 17,5 *г*, т. пл. 215°; хлоргид-

рат (ХГ), т. пл. 225—226°. 40 *г* **I** и 32 *г* бензилметиламина в 0,4 *л* C_6H_6 кипятят 3—4 часа и получают **V**; ХГ, т. пл. 230°. Аналогично получают **VI**; ХГ, т. пл. 247—248° и **VIIIа**, т. пл. 225—256°; из маточного р-ра выделяют **VIIIб**, т. пл. 222—223°. 25 *г* **II**, 250 *мл* спирта, 0,1 *л* CH_2Cl_2 и 0,3 *л* 30%-ного р-ра NH_2CH_3 нагревают 30 мин. или оставляют на ночь и получают **VIIа**, т. пл. 225°, или **VIIб**, т. пл. 272—273°. Из 11,4 *г* Mg, 80 *мл* эфира, 75 *мл* C_6H_5Br и 50 *г* **XV** в C_6H_6 получают при 5—10° **III**, т. пл. 203° (из сп.). Из 18 *г* **III** и NH_2CH_3 получают **IX**, выход 10 *г*, т пл. 233°. 50 *г* **XVIII** и 30 *г* 90%-ной **XIX** нагревают 3—4 часа при 110—120° и получают **XX**, т. пл. 223—225°. 25 *г* **XX** и 50 *мл* 30%-ного р-ра KOH нагревают при 100°, продукт растворяют в воде, подкисляют разб. HCl (1 : 1) до pH 4, концентрируют и отделяют **XXI**, выход 16 *г*, т. пл. 204—205° (из CH_3CN). К р-ру 30 *г* **XXI** в 0,6 *л* CH_3COOH постепенно приливают 10 *г* CrO_3 в 50 *мл* CH_3COOH и 30 *мл* воды и получают **XXII**, т. пл. 288° (из CH_3COOH). Д. Витковский

23049. Конденсация гидразидов карбоновых кислот с сероуглеродом. Эйнсуэрт (The condensation of carboxylic acid hydrazides with carbon disulfide. Ainsworth C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 17, 4475—4478 (англ.)

Показано, что образование 2-замещ. Δ^2-1,3,4-оксадиазолинтионов-5 RC=NNHC(=S)O (I) из гидразидов (Г), CS_2 и спирт. щелочи является общей р-цией для Г

O=—NH, N, SH (II)

алифатич., ароматич. и гетероциклич. карбоновых к-т, а также дигидразидов (ДГ) дикарбоновых к-т. $HCONHNH_2$ дает при этом **I** (R=SH). Строение **I** подтверждено ИК-спектрами. **I** (R=пиразолил-3(5)) **(Iа)** при нагревании в вакууме изомеризуется в 7-меркаптопиразоло-(1,5-d)-as-триазинон-4 (5H) **(II)**, который при обработке скелетным Ni переходит в описанный ранее пиразоло-(1,5-d)-as-триазинон-4 (5H). Вероятно, HNN=CHCH=CCONHNCS является промежуточным в-вом при получении **II**. Смесь Г, KOH (по 0,1 моля), 20 *мл* CS_2 и 100 *мл* спирта (C_2H_5OH или *н*-$C_5H_{11}OH$) кипятят до окончания выделения H_2S (1—7 дней), упаривают, остаток подкисляют разб. HCl и отфильтровывают **I** (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, 69, 44—45 (перегонка); *н*-C_3H_7, 21, 47—48 (из бзл.-петр. эф.); *п*-$O_2NC_6H_4$, 50, 207—209 (из сп.); $C_6H_5CH_2$, 52, 130—131 (из разб. сп.); *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NH$-CH_2, 77, 192—193 (из разб. сп.); нафтил-1, 45, 217—218 (из воды); пиридил-2, 88, 224—225 (из воды); пиридил-3, 72, 235—237 (из воды); индолил-2, 90, 260—261 (из CH_3COOH); имидазолил-4 (5), 60, 270 (разл.; из воды); 3α,7α,12α-триоксинорхолил-23, 76, 260 (разл.; из разб. сп.). Аналогично получают **I** (R=SH), выход 15%, т. пл. 170° (разл.; из этилацетата). Из 0,02 моля ДГ терефталевой к-ты, 0,04 моля KOH, 15 *мл* CS_2 и 100 *мл* *н*-$C_5H_{11}OH$ (3 дня) получают 2,2'-*п*-фениленбис-(Δ^2-1,3,4-оксадиазолинтион-5), выход 63%, т. пл. > 300° (из CH_3COOH). Аналогично ДГ щавелевой к-ты дает 2,2-*бис*-(Δ^2-1,3,4-оксадиазолинтион-5), выход 30%, т. пл. >300° (из воды). Г изоникотиновой к-ты, KOH (по 0,1 молю), 10 *мл* CS_2 и 200 *мл* абс. спирта (20°, 3 дня) при прибавлении 200 *мл* абс. эфира дают 3-изоникотинилдитиокарбазат К, выход почти колич., т. пл. > 300°. Аналогично из 1-ацетил-2-фенилгидразина получают 3-ацетил-2-фенилдитиокарбазат К, т. пл. 185° (разл.). Из Г 3(5)-метил-5(3)-пиразолуксусной к-ты, KOH (по 0,01 молю), 5 *мл* CS_2 и 50 *мл* спирта (кипячение 12 час., отгонка спирта, подкисление 1,6 *мл* 6 н. HCl) получают **I** (R=3(5)-метилпиразолил-5(3)), выход 25%, т. пл. 223—224° (разл.; из воды). 3,1 *г* Г пиразолкарбоновой-3(5) к-ты (**III**), 1,3 *г* KOH, 5 *мл* CS_2, в 50 *мл* спирта (20°, 30 мин.) при добавлении эфира дают 3-3(5)-пиразолкарбонил)-дитиокарбазат К, выход почти колич. т. пл. ~ 210° (разл.), и вторично 255—260° (разл.), который при нагревании (230°, 15 мин.) переходит в **Iа**. Проведение р-ции **III** с CS_2 (кипячение 3 дня, подкисление разб. HCl) приводит к образованию **Iа**, выход 63%, т. пл. 220° (разл.; из CH_3OH). 2 *г* **Iа** и 5 *г* влажного скелетного Ni в 50 *мл* спирта кипятят 3 часа, фильтрат упаривают и получают 0,2 *г* 2-(пиразолил-3)-1,3,4-оксадиазола, т. пл. 204—205° (возгонка). **Iа** нагревают при 200°/0,5 *мм*, **II** получают в виде сублимата, т. пл. 201—202°. ИК-спектры **I** (R=CH_3) в р-рах $CHCl_3$ указывают на равновесие мономер ⇄ димер. Б. Дубинин

23050. Исследования в области несимметричных триазинов. Сообщение III. Гидразиновые производные и пентазаиндены. Фуско, Росси (Ricerche sulle triazine asimmetriche. Derivati idrazinici e pentazaindeni. Nota III. Fusco Raffaello, Rossi Silvano), Rend. Ist. lombardo sci. e lettere. Cl. sci. mat. e natur., 1955, **88**, № 1, 173—184 (итал.)

В продолжение прошлых работ (см. сообщение II, РЖХим, 1955, 14020) действием NH_3 на 3-меркапто-5-фенил-1,2,4-триазин (**I**) получен 3-амино-5-фенил-1,2,4-триазин (**II**), образующийся также из 3-хлор-5-фенил-1,2,4-триазина (**III**) и NH_3. Аналогичным образом проходит замена меркаптогруппы при действии CH_3NH_2 на 3-меркапто-5-окси-6-метил-1,2,4-триазин (**IV**), гидразингидрата (**V**) на **I**, **V** на 3-меркапто-5,6-дифенил-1,2,4-триазин (**VI**) и **V** на **IV**; при этом образуются соответственно 3-метиламино-5-окси-6-метил-1,2,4-триазин (**VII**), 3-гидразино-5-фенил-1,2,4-триазин (**VIII**), 3-гидразино-5,6-дифенил-1,2,4-триазин (**IX**) и 3-гидразино-5-окси-6-метил-1,2,4-триазин (**X**). При действии HCOOH, хлорангидрида этоксиуксусной к-ты (**XI**) и хлорангидрида диметилакриловой к-ты на **VIII** проходит циклизация с образованием соответственно 6-фенил-1,2,4,7,9-пентазаиндена (**XII**), 6-фенил-3-этоксиметил-1,2,4,7,9-пентазаиндена (**XIII**) и 6-фенил-3-изобутенил-1,2,4,7,9-пентазаиндена (**XIV**). Аналогично **IX** и C_6H_5COCl дают 3,5,6-трифенил-1,2,4,7,9-пентазаинден (**XV**); $(CH_3CO)_2$ (**XVI**) и **VIII** дают 3-метил-6-фенил-1,2,4,7,9-пентазаинден (**XVII**), а **X** и HCOOH образуют *о*-метил-6-окси-1,2,4,7,9-пентазаинден (**XVIII**). Дезалкилирование **XIII** посредством HBr приводит к 6-фенил-3-оксиметил-1,2,4,7,9-пентазаиндену (**XIX**). При окислении последнего получают 6-фенил-1,2,4,7,9-пентазаинденкарбоновую-3 к-ту (**XX**) (которая образуется также при окислении **XIV**). Хлорангидрид **XX** не циклизуется при действии $AlCl_3$, что соответствует 1,2,4,7,9-пентазаинденовой структуре **XX**. Подтверждением строения **XX** служит также декарбоксилирование **XX** в **XII**. Структура **XV** доказана сравнением с синтетич. образцом, полученным независимым синтезом (Hoggarth J. Chem. Soc., 1950, 614). 1,5 *г* **III** перемешивают 30 мин. с избытком метанольного NH_3, затем кипятят 15 мин., получают 0,7 *г* **II**, т. пл. 232°. 0,3 *г* **I** нагревают с 10 *мл* 6 н. метанольного NH_3 7 час. при 100°, выделяют 0,1 *г* **II**. Из 7 *г* **IV** и 2 *мл* 35%-ного CH_3NH_2 в 70 *мл* спирта (10 час., 150°) получают 4,5 *г* **VII**, т. пл. 305—306° (из воды). 0,01 моля **I** в спирте кипятят 2 часа с 4,7 *г* 43%-ного **V**, упаривают, разбавляют водой, получают 1,6 *г* моногидрата **VIII**, который теряет воду при хранении в вакууме, т. пл. 150° (из бзл. или ксилола); хлоргидрат, т. пл. 240° (из разб. HCl); ацетильное производное (**VIII**, CH_3COCl, кипячение 20 мин.), т. пл. 181,5° (из воды); дихлорацетильное производное, т. пл. 208° (разл.; из сп.). Аналогично **VIII** из 25 *г* **VI** и 100%-ного **V** (сп., кипячение 6 час.) получают 20 *г* **IX**, т. пл. 170° (из 85%-ного сп.); из 2,6 *г*

IV и 33,5%-ного **V** (кипячение до прекращения выделения H_2S) образуется **X**, выход 90%; моногидрат, т. пл. 222—224° (из разб. сп.), безводн. **X** (сушка в вакууме над P_2O_5), т. пл. 230°. 3,8 *г* **VIII** нагревают 2 часа на водяной бане с 7 *мл* 90%-ной HCOOH, выделяют **XII**, т. пл. 252—253° (из разб. CH_3COOH). Аналогично **X** и 85%-ная HCOOH дают **XVIII**, т. пл. 266° (из сп.). К 6 *г* **VIII** в кипящем толуоле прибавляют 3,5 *г* **XI**, получают 7 *г* **XIII**, т. пл. 171—172° (разл.; из CH_3OH). Аналогично образуются **XIV**, т. пл. 253° (из сп.), и **XV**, т. пл. 250°. 7 *г* **XIII** кипятят 1,5 часа с 40 *мл* 48%-ной HBr, разбавляют водой, через несколько часов получают 3,5 *г* **XIX**, т. пл. 230—232° (из сп.). Суспензию 1 *г* **XIX** в р-ре Na_2CO_3 окисляют при кипячении теоретич. кол-вом 5%-ного $KMnO_4$, фильтруют, упаривают, подкисляют, выделяют 0,5 *г* **XX**, т. пл. 229—230° (из воды). Последний образуется также при окислении **XIV** в аналогичных условиях. **XX** нагревают 20 мин. при 250°, получают **XII**. 10 *г* **VIII** кипятят 3 часа с 200 *мл* **XVI**, отгоняют CH_3COOH, разбавляют водой, добавляют по каплям NH_4OH, получают 3 *г* **XVII**, т. пл. 127° (из сп. или CH_3COOH), из маточного р-ра дальнейшим разбавлением и подщелачиванием NH_4OH выделяют 5 *г* ацетильного производного **VIII**, т. пл. 181° (из воды). Л. Яновская

23051. Исследования в области несимметричных триазинов. Синтез некоторых новых членов без функциональных групп. Сообщение IV. Росси (Ricerche sulle triazine asimmetriche. Sintesi di nuovi termini privi di gruppi funzionali. Nota IV. Rossi Silvano), Rend. Ist. Omobardo sci. e lettere. Cl. sci. mat. e natur., 1955, 88, № 1, 185—193 (итал.)

5,6-дифенил-3-гидразино-1,2,4-триазин (**I**) легко реагирует с $C_6H_5SO_2Cl$ (**II**), образуя 5,6-дифенил-3-бензолсульфогидразидо-1,2,4-триазин (**III**). Аналогично 5-фенил-3-гидразино-1,2,4-триазин (**IV**) и 5-*п*-оксифенил-3-гидразино-1,2,4-триазин (**V**) дают 5-фенил-3-бензолсульфогидразидо-1,2,4-триазин (**VI**) и 5-*п*-оксифенил-3-бензолсульфгидразидо-1,2,4-триазин (**VII**). **III**, **VI** и **VII** при щел. расщеплении образуют соответственно 5,6-дифенил- (**VIII**), 5-фенил- (**IX**) и 5-*п*-оксифенил-1,2,4-триазин (**X**). **VIII** и **IX** получены также непосредственно из **I** и **IV** окислением желтой HgO. При действии гидразингидрата (**XI**) на N-тиоформилфенациламин (**XII**) и N-тиоформилдезаламин образуются 6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (**XIII**) и 5,6-дифенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (**XIV**) 4,5 *г* **I**, 40 *мл* безводн. пиридина и 3 *г* **II** нагревают 20 мин. на водяной бане, упаривают в вакууме, обрабатывают льдом, осадок растворяют в CH_3OH и после обесцвечивания углем ледяной водой высаживают 6 *г* **III**, т. пл. 170°. В тех же условиях 9,5 *г* **IV** дают 12 *г* **VI**, т. пл. 204° (из сп.), а **V** образует **VII**, т. пл. 140°. К кипящей суспензии 6 *г* 3-меркапто-5-*п*-оксифенил-1,2,4-триазина в 100 *мл* спирта добавляют 14 *г* 43%-ного **XI**, кипятят до прекращения выделения H_2S, получают **V**; хлоргидрат, т. пл. 275°. **VII** растворяют в 1 н. NaOH, кипятят несколько минут, извлекают эфиром **X**, т. пл. 232° (после возгонки в вакууме). К нагретому р-ру 3 *г* **III** в 20 *мл* CH_3OH добавляют 1 *мл* 30%-ного NaOH, кипятят до прекращения выделения газов, разбавляют водой, удаляют р-ритель в вакууме, подкисляют конц. HCl, фильтрат подщелачивают, потом извлекают C_6H_6, получают **VIII**, т. пл. 117° (из разб. сп.). **VI** нагревают на водяной бане с 1 н. NaOH в течение часа, выделяют **IX**, т. пл. 98—99° (из воды). К 3 *г* **I** в 15 *мл* кипящего спирта прибавляют понемногу избыток HgO в спирте, кипятят до прекращения выделения газов, насыщают H_2S, фильтрат упаривают, добавляют воды, подкисляют, после обесцвечивания углем подщелачивают и получают **VIII**. Аналогично из **IV** образуется **IX**, а из 3-гидразино-5-окси-6-метил-1,2,4-триазина получается 5-окси-6-метил-1,2,4-триазин, т. пл. 206° (из сп.). 4,3 *г* **XII** получение (см. Masaki Ohta, J. Pharmac. Soc. Japan, 1951, **71**, 869) в 40 *мл* лед. CH_3COOH нагревают с 6 *мл* 90%-ного **XI** на водяной бане до прекращения выделения H_2S, разбавляют водой, из фильтрата посредством NH_4OH осаждают **XIII**, выход 73%, т. пл. 134° из воды или ксилола). Аналогично образуется **XIV**, т. пл. 179° (из сп.). Л. Яновская

23052. Исследования в области несимметричных триазинов. Синтез производных тетразаиндена. Сообщение V. Фуско, Росси (Ricerche sulle triazine asimmetriche. Sintesi du derivati tetrazaindenici. Nota V. Fusco Raffaello, Rossi Silvano), Rend. Ist. lombardo sci. e lettere. Cl. sci. mat. e natur., 1955, 88, № 1, 194—202 (итал.)

В продолжение прошлой работы конденсацией 5-фенил-3-амино-1,2,4-триазина (**I**) с ω-бромацетофеноном (**II**), *п*-нитро-ω-бромацетофеноном и хлористым дезилом получены соответственно 2,6-дифенил- (**III**), 2-*п*-нитрофенил-6-фенил-(**IV**) и 2,3,6-трифенил-1,4,7,9-тетразаинден (**V**). Аналогичным путем из 5,6-дифенил-3-

III

амино-1,2,4-триазина (**VI**) приготовлены 2,5,6-трифенил- (**VII**), 2-*п*-нитрофенил-5,6-дифенил- (**VIII**) и 2,3,5,6-тетразаинден (**IX**). Строение **VII** и 3,5,6-трифенил-1,4,7,9-тетразаиндена (**X**) доказано образованием **X** при конденсации **VI** с α-фенил-α-бромацетальдегидом (**XI**) и циклизации 3-амино(N-β-окси-β-фенилэтил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазина (**XII**). **III**, **IV**, **V**, **VII**, **VIII**, **IX** и фенилен-2,2′-*бис* - (5,6-дифенил-1,4,7,9 - тетразаинден) (**XIII**), полученный конденсацией **VI** с 1,4-бис-хлорацетилбензолом, обладают интенсивной желто-зеленой флуоресценцией в твердом состоянии и в р-рах. К кипящему р-ру 2 *г* **I** в 50 *мл* спирта прибавляют 2,6 *г* **II**, кипятят 1 час, выделяют **III**, т. пл. 196° (из сп.). Аналогично получают в-во, т. пл. °C: **IV**, 258 (из пиридина); **VII** (кипячение 2 часа), 186 (из сп.); **VIII** (кратковременное кипячение), 228—229 (из сп.), **V** (кипячение 6 час.), 227 (из сп.), **IX** (кипячение 10 час.), 238—239 (из сп.), **XIII** (кипячение 5 час.), 340 (из сп.). 12 *г* окиси стирола и 160 *г* 10%-ного спирт. NH_3 нагревают 15 час. при 140°, разгонкой выделяют α-фенил-β-аминоэтанол (**XIV**), выход 60%, т. кип. 151—154°/18 *мм*, т. пл. 40°; пикрат, т. пл. 142-143°. 3,7 *г* 5,6-дифенил-3-меркаптотриазина (Annali di Chimica, 1952, **42**, 101) в 30 *мл* бутанола кипятят с 7,1 *г* **XIV** 5—6 час., получают **XII**, выход 78%, т. пл. 193° (из сп.) 1 *г* **XII** кипятят 5—6 час. 1,28 *г* $SOCl_2$, упаривают в вакууме, добавляют 2 *мл* пиридина, кипятят 2 часа, выделяют **X**, т. пл. 248—249° (из CH_3OH) (после хроматографической очистки на Al_2O_3, вымывание C_6H_6, содержащей 2% атилацетата). Спирт. р-р 3,6 *г* **XI** и 4,5 *г* **VI** кипятят 1 час, получают **X**, выход 46%.

Л. Яновская

23053. Исследования в области несимметричных триазинов. Сообщение VI. Синтез новых производных триазина с противосудорожным действием. Фуско, Росси (Sintesi di nuovi derivati triazinici ad azione anticonvulsivante. Nota VI. Ricerche sulle triazine asimmetriche. Fusco R., Rossi S.), Farmaco. Ed. scient., 1955, **10**, № 9, 619—627 (итал.; рез. англ.)

С целью фармакологич. испытаний в продолжение прошлой работы получены 3,6-диоксо-5-этил-5-фенилгексагидро-1,2,4-триазин (**I**), 3,6-диоксо-5,5-диэтилгексагидро-1,2,4-триазин (**II**) и 3,6-диоксо-5-этил-5-изоамилгексагидро-1,2,4-триазин (**III**) по общей схеме: $RR'C(COOC_2H_5)COCl \rightarrow [RR'C(COOC_2H_5CON_3] \rightarrow RR'C(COOC_2H_5)NCO \rightarrow RR'C(COOC_2H_5)NHCOOCH_3 \rightarrow$ **I—III**.

Полученные соединения обладают умеренной противосудорожной активностью и почти нетоксичны. 6,4 *г* α-карбэтокси-α-фенилмасляной к-ты нагревают на водяной бане 2 часа с 5 *мл* $SOCl_2$, разгонкой выделяют хлорангидрид α-карбэтокси-α-фенилмасляной к-ты (**IV**), выход 84%, т кип. 129—130°/2 *мм*, т. пл. 39—40°. Аналогично получают хлорангидрид α-изоамил-α-карбэтоксимасляной к-ты, выход 82%, т. кип. 80—82°/0,4 *мм*. 5,8 *г* **IV** в 13 *мл* ацетона прибавляют по каплям к р-ру 2,35 *г* NaN_3 в 13 *мл* воды, декантируют водн. слой, остаток извлекают C_6H_6, сухой экстракт кипятят до прекращения выделения N_2, разгонкой выделяют этиловый эфир α-изоциан-α-фенилмасляной к-ты (**V**), выход 83%, т. кип. 108—110°/1,5 *мм*. Аналогично получают (даны в-во, выход, т. кип. в °C/*мм*): этиловый эфир α-изоциан-α-этилмасляной к-ты, 6 *г* из 10,3 *г* исходного хлорангидрида α-этил-α-карбэтоксимасляной к-ты, 92—94/20; этиловый эфир α-изоциан-α-изоамилмасляной к-ты 70%, 78—80/0,5 · 4,4 *г* **V** кипятят 2 часа с 1,5 *мл* безводн. CH_3OH, выделяют 3,3 *г* этилового эфира α-фенил-α-амино-(N-карбометокси)-масляной к-ты (**VI**), т. кип. 126—130°/0,4 *мм*. Аналогично получают с колич. выходом этиловый эфир α-этил-α-амино-(N-карбометокси)-масляной к-ты, т. кип. 92°/20 *мм*, и этиловый эфир α-изоамил-α-амино-(N-карбометокси)-масляной к-ты, т. кип. 76—78°/0,6 *мм*. 5 *г* **VI** в 20 *мл* абс. CH_3OH кипятят 1 час с 6 *г* гидразингидрата (**VII**), отгоняют CH_3OH и избыток **VII**, остаток нагревают 30 мин. при 180° в вакууме, обрабатывают C_6H_6, выделяют **I**, выход 80%, т. пл. 153—154°. Аналогично образуются (даны в-во, выход в *г* (из *г* исходного), т. пл. в °C): **II**, 1,3 (2,2), 183; **III**, 5,2 (13), 165 (из бзл.), т. кип. 178—180°/0,4 *мм*. 7 *г* **V** в 30 *мл* спирта смешивают с 3,4 *г* **VII**; через 2 часа отгоняют р-ритель, остаток кипятят 30 мин. с 20%-ным NaOH, подкислением выделяют 5,5 *г* 1,6-*бис*-(α-фенил-α-карбоксипропил)- гидразокарбонамида, т. пл. 190°. Аналогично получают (даны в-во, выход в *г* (из *г* исходного), т. пл. в °C): 1,6-*бис*-(α-изоамил-α-карбоксипропил)-гидразокарбонамид, 6,7 (9,3), 184—185; 1,6-*бис*-(α-этил-α-карбэтоксипропил)-гидразокарбонамид, 4(6), 206. Р-р 51,6 *г* диэтилового эфира изоамилэтилмалоновой к-ты в 450 *мл* спирта выливают в кипящий р-р 500 *г* н. NaOH и 125 *мл* спирта, кипятят 1 час, нейтрализуют HCl (к-та), удаляют спирт, разбавляют, фильтрат подщелачивают конц. NaOH, эфиром извлекают 15 *г* исходного в-ва, водн. слой подкисляют конц. HCl, получают моноэтиловый эфир изоамилэтилмалоновой к-ты, т. кип. 113—115°/0,5 *мм*. Л. Яновская

23054. Исследования в области несимметричных триазинов. Сообщение VII. Новый синтез кольца бензо-(1,2,4)-триазина. Фуско, Росси (Nuova sintesi dell'anello della benzo (1,2.4) triazina. Nota VII. Sulle triazine asimetriche. Fusco Raffaello, Rossi Silvano), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 5—7, 484—499 (итал.)

В продолжение предыдущей работы разработан новый способ синтеза бензо-(1,2,4)-триазинов, основанный на сочетании диазотированных *о*-нитроанилинов с этиловым эфиром хлоруксусной к-ты (**I**) с образованием *о*-нитрофенилазохлорацетатов(получены этиловые эфиры 2-нитро-фенилазо- (**II**), 2-нитро-4-хлорфенилазо-(**III**), 2-нитро-4-метоксифенил-азо-(**IV**) и 2-нитро-4-метилфенилазо- (**V**) -хлоруксусной к-ты). Последние действием NH_3 превращены в амидгидразоны, получены этиловые эфиры 2-нитро-фенилазо-(**VI**), 2-нитро-4-хлорфенилазо-(**VII**), 2-нитро-4-метокси-фенилазо-(**VIII**) и 2-нитро-4-метилфенилазо-(**IX**)-глицина. При восстановлении амигидразонов посредством Fe=HCl образовались соответствующие эфиры дигидробензо-(1,2,4)-триазинкарбоновой-3 к-ты (получены 3-карбэтокси-(X) и 6-хлор-3-карбэтокси-(**XI**)-дигидробензо-(1,2,4)-триазин), которые при действии HNO_2 превратились в соответствующие бензо-(1,2,4)-триазины. Последние две стадии можно объединить в одну, без выделения чистых дигидросоединений. Таким путем получены 3-карбэтокси-(**XII**), 3-карбэтокси-6-хлор-(**XIII**), 3-карбэтокси-6-метокси-(**XIV**) и 3-карбэтокси-6-метилбензо-(1,2,4)-триазин (**XV**). Омыление и декарбоксилирование **XII** — **XV** привели к бензо-(1,2,4)-триазину (**XVI**), 6-хлор-(**XVII**), 6-метокси-(**XVIII**) и 6-метилбензо-)1,2,4)-триазину (**XIX**). Улучшена методика получения **XVI** из *о*-нитрофенилгидразина (**XX**) по Бишлеру (Bischler, Ber., 1889, **22**, 2806). 10 *г о*-нитроанилина (**XXI**) диазотируют обычным способом в 90 *мл* конц. HCl посредством 5 *г* $NaNO_2$ в 15 *мл* воды, добавляют по каплям 32 *г* $SnCl_2$ в равном (по весу) кол-ве конц. HCl. Осадок растворяют в кипящей воде, фильтруют горячий р-р, добавляют 10 *мл* ацетона, осадок гидролизуют кипячением с 10%-ной HCl, получают 7,5 *г* хлоргидрата **XX**. 21 *г* N-формил-*о*-нитрофенилгидразина в 100 *мл* воды нагревают до 60°, добавляют р-р 94,5 *г* Na_2S в 70 *мл* воды (т-ра не выше 60—70°), высаливают поташем, извлекают C_6H_6, выделяют 8 *г* **XVI**. К р-ру 145 *г* этилового эфира *о*-нитрофенилазоацетуксусной к-ты (Bamberger, Ber., 1884, **17**, 2416) в 300 *мл* CH_3COOH при 60° добавляют 43 *г* CH_3COONa в 50 *мл* воды и затем медленно 25 *мл* Br_2, получают 130 *г* этилового эфира *о*-нитрофенилазобромуксусной к-ты (**XXII**), т. пл. 125° (из сп.). 135 *г* **XXI** в 1400 *мл* CH_3OH + 420 *мл* конц. HCl диазотируют р-ром 70 *г* $NaNO_2$ в 100 *мл* воды, быстро фильтруют, добавляют 162 *г* **I**, через несколько часов выделяют **II**, выход колич., т. пл. 120° (из сп.). 127 *г* **XXII** растворяют при нагревании в 300 *мл* спирта, добавляют постепенно 100 *мл* 30%-ного NH_4OH, получают **VI**, т. пл. 127—128° (из сп.). В р-р 26,8 *г* **II** в 120 *мл* диоксана при 25—30° пропускают ток сухого NH_3, разбавляют водой, выделяют 21,8 *г* **VI**. Аналогично **II** получают (даны: в-во, выход в %, т. пл. °C) (из сп.): **III**, 70, 120; **IV**, 85, 127; **V**, 68, 138 (из диоксана). Аналогично **VI** из **III** — **V** образуются (даны: в-во, выход в % т. пл. °C) (из сп.): **VII**, 100, 133; **VIII**, 85; 143; **IX**, 88, 110. К р-ру 11,5 *г* **VI** в 70 *мл* CH_3COOH постепенно прибавляют (т-ра не выше 35°) 7,8 *г* порошка Fe, 40 *мл* конц. HCl и 45 *мл* воды, нагревают 20 мин. при 60°, разбавляют р-ром 11,5 *г* CH_3COONa в 56,3 *мл* воды, получают 7,2 *г* **X**, т. пл. 155° (из сп.). Аналогично образуется **XI**, выход колич., т. пл. 206° (из сп.). К 1,81 *г* **X** в 1 *мл* CH_3COOH, 0,95 *мл* конц. HCl и 5 *мл* H_2O добавляют р-р 0,6 *г* $NaNO_2$ в 1,5 *мл* воды, нейтрализуют K_2CO_3, получают 0,8 *г* **XII**, т. пл. 93° (из сп.). 4,78 *г* **XI** в изопропиловом эфире при действии $NaNO_2$ и разб. H_2SO_4 дают 4,1 *г* **XIII**, т. пл. 93° (из разб. CH_3COOH). При восстановлении **VIII** и **IX** посредством Fe и HCl и окислении полученных дигидропроизводных с помощью HNO_2 получают (даны: в-во, выход в %, т. пл. °C) (из сп.): **XIV**, 68, 158; **XV**, —, 107. 7,5 *г* **XII** нагревают несколько минут с 4,5 *мл* 30%-ного NaOH и 90 *мл* воды, после подкисления выделяют 1,2,4-бензотриазинкарбоновую-3 к-ту (**XXIII**), выход 61%, разлагается, не плавясь; гидразид (**XII**, спирт, 60%-ный гидразингидрат, кипячение 30 мин.), т. пл. 207° (из разб. сп.); азид (получается при действии $NaNO_2$ на р-р гидразида в воде + конц. HCl), т. пл. 127° (из сп.). При кипячении спирт. р-ра азида образуется этиловый эфир 1,2,4-бензотриазинкарбаминовой-3 к-ты (**XXIV**), выход 65%, т. пл. 132° (из воды). При кипячении в 10%-ной HCl и последующей нейтр-ции **XXIV** дает 3-аминобензо-(1,2,4)-триазин, т. пл. 207°. К 5 *г* **XIII** в 25 *мл* CH_3OH прибавляют 4 *г* $Ba(OH)_2$ в воде, после подкисления выделяют 6-хлор-1,2,4-бензотриазинкарбоновую-3 к-ту, выход 75%; гидразид, т. пл. 178°. Аналогично получают (даны: в-во, выход в %, т. пл. гидразида в °C): 6-метокси-1,2,4-бензотриазин-

карбоновая-3 к-та 80, 228 (из CH_3COOH); 6-метил-1,2,4-бензотрапазинкарбоновая-3 к-та, 65, 176 (из CH_3OH). 0,398 *г* **XXIII** смешивают с равным по весу кол-вом порошка Cu, нагревают в вакууме, получают 0,15 *г* **XVI.** Аналогично образуются (даны: т-ра р-ции в °С, в-во, т. пл. °С): 120—130, **XVII,** 104 (из воды); 150—160, **XVIII,** 154 (после возгонки): —, **XIX,** 68 (после возгонки в вакууме). Л. Яновская

23055. Производные тетразола. II. Аминоалканы, аминоалкены и аминоалканолы тетразола. Д'Адамо, Лафорж (Tetrazole derivatives. II. Tetrazole aminoalkanes, aminoalkenes and aminoalkanols. D'Adamo Anthony, LaForge Raymond A.), J. Organ. Chem., 1956, **21,** № 3, 340—343 (англ.)

Показано, что 1-фенил-5-литийметил- и 1-метил-5-α-литийбензилтетразол реагируют с CH_3CN, альдегидами и кетонами Манниха и $(R)_2NCH_2CH_2Cl$ с образованием кетона, вторичных и третичных диалкиламиноалканолов и диалкиламиноалканов тетразола $\overline{RNN = NN = CR'}$ (I) соответственно. 1-фенил-5-ацетонилтетразол (**Iа**) с NH_2CH_3 при восстановлении активированным Al превращен в **I** ($R = C_6H_5$, $R' = CH_2—CH—(CH_3)NHCH_3 \cdot HCl$ (**Iб**), а некоторые диалкиламиноалканолы дегидратированы в соответствующие аминоалкены. Полученные **I** не обладают достаточно итересными физиологич. свойствами. Получены следующие **I** перечисляются R, R′, выход в %, т. пл. в °С и р-ритель для кристаллизации: CH_3, $CH(C_6H_5)CH_2CH_2—N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 34, 209—211 ($CH_3OH$-*изо*-$C_3H_7OH$); CH_3, $CH(C_6H_5)—CH_2CH_2—N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ (**Iв**), 48, 151—153 (бутанон-2); йодметилат **Iв,** 28, 144—146 (бутанон-2); CH_3, $CH(C_6H_5)—CH_2—CH_2—N(CH_2)_5 \cdot HCl$, 29, 183—185 (*изо*-$C_3H_7OH$-эф.); CH_3, $C_6H_5CH—CH(OH)—C(CH_3)_2CH_2—N(C_2H_5)_2$, 41, 95—97 (лигр.); CH_3, $C(C_6H_5) = CH — C(CH_3)_2 — CH_2 — N(C_2H_5)_2$, 67, 182—185/0,75 *мм*, —; CH_3, $CH(C_6H_5) — CH(OH) — C(CH_3)_2 — CH_2 — N(CH_2)_5$ (**Iг**), 53, 150—152 (*изо*-C_3H_7OH); CH_3, $C(C_6H_5) = CH—C(CH_3)_2—CH_2—N(CH_2)_5$ (**Iд**), 59 81—82 (разб. CH_3OH); CH_3, $CH(C_6H_5)—C(OH)(C_6H_5)—CH_2—CH_2—N(CH_3)_2 \cdot HCl$ (**Iе**). 23, 204—205,5 (CH_3OH-*изо*-C_3H_7OH); C_6H_5, $CH_2—C(OH)(C_6H_5)—CH_2CH_2—N(CH_3)_3^+J^-$, 17, 181—182,5 (то же); C_6H_5, $CH_2—C(OH)(CH_3)—CH_2—CH_2—N(CH_2)_5$, 27, 88—90 (лигр.); C_6H_6, $CH_2—CH(OH)—C(CH_3)_2—CH_2—N(CH_2)_5$, 26, 83—85 (лигр.); C_6H_5, $CH = CH—CH(CH_3)—CH(CH_3)—N(CH_2)_5$, 54, 191—194 ($CH_3OH$-эф.); **Iа,** 29, 103—104,5 (хлф.-петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 175—176,5° (из CH_3OH); **Iб,** 36, 130—132,5 (бутанон-2). Примеры получения **I.** К C_6H_5Li (из 0,36 моля C_6H_5Br, 0,72 *г-атом* Li в 525 *мл* абс. эф.) прибавляют за 1,25 часа 0,3 моля 1-метил-5-бензилтетразола (**II**) в 1 *л* смеси эфир-C_6H_6 (1 : 1) в атмосфере N_2, а затем (15 мин.) 0,15 моля α,α-диметил-β-(1-пиперидил)-пропионового альдегида в 75 *мл* абс. эфира, кипятят 1 час, гидролизуют 50 *мл* воды, прибавляют по каплям (< 20°) 150 *мл* 6 н. HCl, водн. слой подщелачивают 50%-ной NaOH, получают **Iг.** Аналогично из Li-производного (0,27 моля C_6H_5Br, 0,54 *г-атом* Li и 0,22 моля **II** в 900 *мл* абс. эф. + 400 *мл* абс. C_6H_6) и 0,17 моля β-диметиламинопропиофенона в 100 *мл* эфира получают **Iе** (к р-ру осадка в C_6H_6 прибавляют р-р HCl в *изо*-C_3H_7OH). К 12 *г* **Iг** в 100 *мл* пиридина прибавляют по каплям (<25°) 50 *мл* $POCl_3$ в 50 *мл* пиридина, нагревают (~100°; 1 час.), прибавляют 1 *л* ледяной воды, подщелачивают, получают **Iд.** К Li-производному (из 0,18 моля C_6H_6Br, 0,36 *г-атома* Li и 0,15 моля **II** в 675 *мл* абс. эфира) прибавляют по каплям 0,13 моля $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ в 50 *мл* эфира, кипятят 3 часа разлагают 75 *мл* воды, прибавляют 200 *мл* 6 н. HCl, водн. слой подщелачивают, экстрагируют эфиром и прибавляют HCl в *изо*-C_3H_7OH, получают **Iв.** К Li-производному (из 0,44 моля C_6H_5Br, 0,88 *г-атом* Li и 0,40 моля 1-фенил-5-метилтетразола в 1800 *мл* абс. эфира и C_6H_6 (2 : 1) добавляют 0,4 моля CH_3CN в 25 *мл* эфира, кипятят 2 часа, прибавляют 200 *мл* воды и 200 *мл* 6 *М* H_2SO_4, кипятят 2 часа, органич. слой промывают насыщ. р-ром NaCl, упаривают, остаток нагревают 30 мин. до 90° с 100 *г* $NaHSO_3$ в 500 *мл* воды, фильтрат подкисляют 175 *мл* конц. HCl, кипятят 1,5 часа, получают **Iа.** К 0,1 моля **Iа,** 40 *мл* 40%-ного водн. CH_3NH_2 и 200 *мл* 87%-ного *изо*-C_3H_7OH прибавляют 0,3 *г-атома* Al (активируют 40 *мл* горячего насыщ. р-ра $HgCl_2$ в том же р-рителе) и 70 *мл* теплого 33%-ного водн. *изо*-C_3H_7OH, поддерживают т-ру 60—70° 18 час., фильтрат подкисляют HCl, упаривают, фильтрат подщелачивают и выделяют **Iб.** Сообщение I см. РЖХим, 1956, 61573. М. Линькова

23056. Получение 3-фенил-7-метилбензизоксазола. Рейк, Найтингейл (The preparation of 3-phenyl-7-methylbenzisoxazole. Reich Donald A., Nightingale Dorothy V.), J. Organ. Chem., 1956, **21,** № 7, 825—826 (англ.)

3-фенил-7-метилбензизоксазол (**I**) синтезирован из 2-окси-3-метилбензофенона (**II**) через его оксим (**IIа**) и моно-N-ацетат оксима (**IIб**). Гидрирование **II** приводит к 2-метил-6-(циклогексилметил)-циклогексанолу (**III**); аналогично **I** гидрируется в соединение $C_{14}H_{26}O$ (**IV**), по-видимому, представляющее собой смесь стереоизомеров, одним из которых является **III.** К C_6H_6 р-ру хлорангидрида 2-окси-3-метилбензойной к-ты, полученного из 153 *г* к-ты обработкой $SOCl_2$, добавляют 1 *л* C_6H_6 и 200 *г* $AlCl_3$ нагревают (40—50°, 4 часа), разлагают ледяной HCl, выход **II** 72%, т. кип. 152—155°/2 *мм*, **IIа**, т. пл. 164—165°, диацетат **IIа** (из **IIа** и $(CH_3CO)_2O$, кипячение 2 часа), выход 65%, т. пл. 123—124. 15 *г* **II** в 150 *мл* метилциклогексана (**V**) гидрируют над 5 *г* скелетного Ni (167 *ат* ~ 200°), до прекращения спада давления, выход **III** 34%, т. кип. 120—121°/2 *мм*, т. пл. 42—44, $n^{21}D$ 1,4960; фенилуретан (**IIIа**), т. пл. 138—139. 5 *г* **IIа** растворяют при нагревании в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и выливают на лед, выход **IIб** 76%, т. пл. 99—103°. 6 *г* неочищ. **IIб** пиролизуют в вакууме при 1—3 *мм* (125°, 1 час) и перегоняют, выход **I** 76%, т. кип. 147—150°/1 *мм*, $n^{21}D$ 1,6235; при нитровании **I** дымящей HNO_3 при 0° получают динитро-**I**, т. пл. 225,5—226,5° (из лед. CH_3COOH). 10 *г* **I** в 150 *мл* **V** гидрируют над 9 *г* скелетного Ni (160 *ат*, ~220°) до прекращения спада давления, выход **IV** 30%, т. кип. 110—113°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4900, фенилуретан (**IVа**), т. пл. 99—105° (из петр. эф.); смешанная проба **IVа** + **IIIа** имеет т. пл. 98—107°. С. Гурвич

23057. Реакции органических азидов. Часть VI. Взаимодействие 2-ацилбензойных кислот и алкилиденфталидов с азотистоводородной и серной кислотами. Аркус, Маркс (Reactions of organic azides. Part VI. The interaction of 2-acylbenzoic acids and alkylidenephthalides with hydrazoic and sulphuric acids. Arcus C. L., Markc R. E.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1627—1633 (англ.)

2-ацилбензойные к-ты (**I**) и алкилиденфталиды (**II**) по р-ции Шмидта с HN_3 и H_2SO_4 образуют главным образом 2-R-6-оксо-4,5-бенз-1,3-оксазины (**III**) и также амины (**IV**), если R = арил (когда R = алкил или аралкил получаются N-ацилантраниловые к-ты (**V**)). Обсуждаются механизмы этих р-ций. Из 30 *г* фталевого ангидрида (**VI**), 22 *мл* анизола и 60 *г* $AlCl_3$ получают 37 *г* **I** (ацил = *п*-$CH_3OC_6H_4CO$ (**Iа**), т. пл. 145,5—146° (из сп. и толуола). 30 *г* **VI,** 122 *мл* C_6H_5Cl и 64 *г* $AlCl_3$ образуют 45 *г* **I** (ацил = *п*-ClC_6H_4CO) (**Iб**), т. пл. 150,5—151° (из бзл.). 11,3 *г* **I** (ацил=C_6H_5CO) нитруют, получают 2,9 *г* **I** (ацил = *м*-$O_2NC_6H_4CO$) (**Iв**), т. пл. 189—189,5° (из сп.). Из 15 *г* **VI,** 15 *мл* мезитилена, 30 *г* $AlCl_3$ и 75 *мл* $C_2H_2Cl_4$ образуется 24 *г* **I**

(ацил=мезитоил) (Iг), т. пл. 214—214,5° (из водн. сп.). 100 *г* **VI**, 130 *г* нафталина и 208 *г* $AlCl_3$ дают 50 *г* **I** (ацил=α-нафтоил) (**Iд**), т. пл. 175,5—176° (из толуола и сп). 31,3 *г* бензилиденфталида (**IIа**) и 30 *г* KOH в 100 *мл* воды нагревают, выливают в р-р 40 *мл* H_2SO_4 и 250 *мл* воды, осадок растворяют в р-ре $NaHCO_3$, подкисляют разб. HCl, экстрагируют $CHCl_3$, прибавляют избыток к-ты, выделяют 24,2 *г* моногидрата **I** (ацил=фенилацетил) (**Iе**), т. пл. 74,5—75° (из разб. сп.). Из 58,5 *г* **VI**, 125 *г* масляного ангидрида и 32,5 *г* CH_3COONa выделяют 28 *г* пропилиденфталида (**IIб**), т. кип. 149—150°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5824. **IIб** превращают в **I** (ацил=бутирил) (**Iж**), т. пл. 90,5—91° (из эф.-петр. эф.). 15 *мл* 98%-ной H_2SO_4 прибавляют при ∼0° к 0,04 моля Na_3N и 15 *мл* $CHCl_3$, при 30° прибавляют 0,02 моля **I** или **II** в 20 *мл* $CHCl_3$, перемешивают 2 часа, выливают на 200 *г* льда, встряхивают, получают моноамид N-мезитилфталевой к-ты (**VII**) и **V** (ацил=фенилацетил) (**Vа**). Водн. слой экстрагируют $CHCl_3$, экстракты вновь экстрагируют насыщ. р-ром $NaHCO_3$, $CHCl_3$ отгоняют, получают **III**; содовые экстракты подкисляют разб. HCl, выделяют **Vа** и **V** (ацил = бутирил) (**V**); кислый водн. р-р концентрируют, подщелачивают до pH 10 и экстрагируют эфиром **IV**. Получены следующие **III** и **IV** (перечисляются **I**, R у **III**, выход **III** в %, т. пл. в °С, **IV**, выход в %,: **Iа**, *п*-метоксифенил-, 75, 158,5 (из сп.), —; **Iб**, *п*-хлорфенил (**IIIа**), 84, 191 (из *н*-C_4H_9OH), *п*-хлоранилин; 3, **Iв**, *м*-нитрофенил, 87, 169,5—170 (из *н*-C_4H_9OH), *м*-нитроанилин, 4; **Iд**, α-нафтил, 51, 138 (из сп.), α-нафтиламин, 7; **Iг**, мезитил (**IIIб**), 29, 142 (из сп.), —, получен также **VII**, выход 14%, т. пл. 191,5—193° (разл.; из сп.), который при кипячении с лед. CH_3COOH превращается в N-мезитилфталимид. **IIа** и **Iе** образуют **Vа**, выход соответственно 62% и 85%, т. пл. 189,5—190° (из сп.-воды; 1 : 1); продукт из $CHCl_3$-р-ров, 2 *г* CCl_3COOH и 0,8 *мл* H_2SO_4 нагревают при 50° 1 мин., выливают в воду, получают **Vа**. **I ж** и **IIб** образуют **Vб**, выход соответственно 77% и 69%, т. пл. 118,5—119° (из сп.-воды; 1 : 1), 5 *г* **Vа** и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин., отгоняют $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH, получают 3,35 *г* **III** ($R = C_6H_5CH_2$), т. пл. 90,5° (из абс. CH_3OH), который по р-ции Шмидта (без Na_3N), а также при нагревании с разб. CH_3COOH и с водн. спиртом образует **Vа**. **Vб** при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ превращается в **III** ($R = C_3H_7$), т. пл. 58,5° (из CH_3OH), который аналогично образует **Vб**. При обработке разб. CH_3COOH **IIIа** выделяют **V** (ацил = *п*-ClC_6H_4CO) (**Vв**), т. пл. 207°. Часть V см. РЖХим, 1957, 11587.

Ю. Розанова

23058. Тиазолы II. Получение алкил-2-нитраминотиазолов. Касман, Таурис (Thiazoles. II. Preparation of alkyl-2-nitraminothiazoles. Kasman Sidney, Taurins Alfred), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 9, 1261—1270 (англ.)

При нитровании 2-аминотиазолов (**Iа—г**) 100%-ной HNO_3 в конц. H_2SO_4 при —10—0° получаются 2-нитраминотиазолы (**II**); побочно образуются 2-амино-5-нитротиазолы (**III**). Образованию **III** способствует повышение т-ры и излишняя продолжительность р-ции. Нитрование **Iб** и **Iг** 2,2—2,4 *экв* HNO_3 приводит к образованию смеси соответствующих 2-нитрамино-5-нитротиазола (**IV**) и **III**. В H_2SO_4 при 0° **Iа** легко перегруппировываются в **IIIа** (выход 49,5%); эта р-ция, проведенная в присутствии мезитилена (2 моля), неожиданно привела к образованию 2,4-динитро-1,3,5-триметилбензола (**V**). К р-ру 0,21 моля **Iа** в 30 *мл* H_2SO_4 прибавляют (0±3°, 15 мин.), приготовленную при —30° смесь 0,22 моля HNO_3 в 15 *мл* H_2SO_4, размешивают при 2—3°55 мин. и выливают на 65 *г* льда, получают **IIа**, выход 23,7%, взрывает при 204,7° (из сп.). Аналогично из 0,05 моля **Iа** и 0,10 моля HNO_3 в H_2SO_4 (< 0°, прибавление 55 мин. и разложение 5 *мл* CH_3—OH, 8 мин. при < 0°) получают **IIа**, выход 44,3%, из фильтрата действием NH_4OH выделяют 0,56 *г* **IIIа**. Из 0,1 моля **Iб** в 15 *мл* H_2SO_4 и 0,105 моля HNO_3 в 7 *мл* H_2SO_4 (—8°, 50 мин., размешивание при 5° 5 мин. и выливание на лед) выделяют **IIб**, выход 56,4%, т. пл. 190° (разл., из сп. и 10%-ной CH_3COOH), и из кислого фильтрата **IIIб**, выход 39,8%.

I R = R″ = H; **II** R = NO_2, R″ = H; **III** R = H, R″ = NO_2; **I — III**: **а** R′ = H, **б** R′ = CH_3, **в** R′ = C_2H_5, **г** R′ = *изо*-C_3H_7

Из 0,83 *мл* HNO_3 в 1 *мл* H_2SO_4 и р-ра 2,56 *г* **Iв** в 5 *мл* H_2SO_4 (прибавление —5° 5 мин., размешивание 5 мин.) выделяют **IIв**, выход 42,1%, т. пл. 190° (разл.; из 7%-ной CH_3COOH) и из фильтрата **IIIв**, выход 4,8%, т. пл. 197,5° (разл.; из 50%-ного сп.). Из 0,035 моля HNO_3 в 2 *мл* H_2SO_4 и 0,03 моля **Iг** в 5 *мл* H_2SO_4 (прибавление 14 мин. при —25°, размешивание 10 мин. при —20° и разложение 2 *мл* абс. спирта при —15°) получают **IIг**, выход 37%, т. пл. 185° (разл.; из 50%-ного сп.), и **IIIг**, выход 32,4%, т. пл. 230—231° (разл.; из 50%-ного сп.). Смесь 1,2 моля изомасляной к-ты и 1,35 моля $SOCl_2$ кипятят 1 час и медленно перегоняют. Фракцию 86—92° кипятят с 0,12 моля C_6H_5COOH и перегонкой получают (операцию повторяют 2 раза) 2-метилпропионилхлорид, выход 70,5%, т. кип. 92—94°, который прибавляют по каплям к эфир. р-ру CH_2N_2 (из 0,97 моля нитрозометилмочевины), выдерживают 1 час при 5°, пропускают 1 час сухой HCl и перегонкой при 60 *мм* выделяют 1-хлор-3-метилбутанон-2 (**VI**), выход 38%, т. кип. 149—152°/760 *мм*, $n^{28}D$ 1,4252, d^{28} 1,022. Из 0,135 моля **VI**, 0,14 моля тиомочевины и 11 *мл* спирта (кипячение 1 час) получают **Iг**, выход 77,5%, т. пл. 48—50° (перегонка в вакууме); пикрат, т. пл. 216—217° (разл.); ацетильное производное **Iг**, выход 93,5%, т. пл. 145,8—146,5° (из 50%-ного сп.). 0,096 моля HNO_3 в 3 *мл* H_2SO_4 прибавляют 7 мин. при —17° к 0,04 моля **Iг** в 7 *мл* H_2SO_4, размешивают 1,2 часа при ∼0°, дают нагреться до 30°, охлаждают и размешивают без охлаждения 4,7 часа, выделяют 4-изопропил-**IV**, выход 45%, т. пл. 144° (разл., из 10%-ной CH_3COOH и 1, 2н. HCl). К 0,04 моля 2-амино-5-метилтиазола в 8 *мл* H_2SO_4 прибавляют (—15°, 10 мин.) 0,0475 моля HNO_3 в 2 *мл* H_2SO_4, разлагают при —10° 2 *мл* абс. спирта и выделяют 2-нитрамино-5-метилтиазол, выход 21,8%, т. пл. 198—199° (разл.; из 5%-ной CH_3COOH). Из 0,02 моля 2-амино-4,5-диметилтиазола в 4 *мл* H_2SO_4 и 0,032 моля HNO_3 в 1 *мл* H_2SO_4 (—5°, 10 мин.) получают немного 2-нитрамино-4,5-диметилтиазола, взрывает при 192° (из 15%-ной CH_3COOH). **V** восстанавливают Sn + HCl, амин обрабатывают $(CH_3CO)_2O$ и получают 2,4-диацетамидо-1,3,5-триметилбензол, т. пл. 344—346° (разл.; из абс. сп.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 49723.

Б. Дубинин

23059. Строение и реакционная способность замещенных метильным и фенильным радикалами производных 2-аминотиазола и продуктов их бромирования. Сообщения I, II. Гарро (Structure et réactivité des dérivés méthylés et monophénylés en différentes positions de l'amino-2 thiazole, ainsi que de leurs produits de bromation. 1-er mémoire, 2-e mémoire. Garreau Yvonne), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8-9, 1163—1167, 1168—1170 (франц.)

I. Исследована р-ция бромирования замещ. CH_3 и C_6H_5-радикалами производных 2-аминотиазола (**I**), а также строение и реакционная способность продуктов бромирования. Обнаружена полная аналогия между **I** и исследованными ранее (см. РЖХим, 1955, 11529; 1956, 58099) соединениями того же типа,

замещ. CH_3-радикалами. Во всех случаях, когда в I аминогруппа в положении 2 имеет первичный или вторичный характер, атом Br вступает в положение 5, замещая атом H (при $R' = H$) или присоединяясь к C (при $R' = C_6H_5$); в последнем случае происходит перегруппировка I в соответствующие 5-бром-2-иминотиазолины (II). При $R' = C_6H_5$ и $R'' = R''' = CH_3$, когда указанная тиазолиновая перегруппировка является невозможной, атом Br (а также NO-группа при нитрозировании) вступает в пара-положение фенильного радикала. Образуемые эндоциклич. азотом бромметилаты I ($R' = C_6H_5$, $R'' = R''' = CH_3$) не вступают в р-цию нитрозирования и при бромировании дают аддукт (III) с 2 атомами Br. В 5-бромпроизводных, получаемых при бромировании соединений с $R' = H$, атом Br вытесняет J из р-ров KJ и замещается при этом на H; этим же свойством обладает Br, находящийся в фенильном радикале; в II атом Br способен замещаться на OH-группу. К р-ру 14 *г* NH_2CSNH_2 в 135 *мл* воды прибавляют при 34—40° 30 *г* $C_6H_5COCH_2Br$ и сильно размешивают; получают бромгидрат I ($R = C_6H_5$, $R' = R'' = R''' = H$) (Iа), выход 90%, т. пл. 126° (из воды); основание, т. пл. 149,5°. Аналогично получают бромгидраты других I (приведены R, R′, R″, R‴, т. пл. в °C): CH_3, H, H, C_6H_5 (хлоргидрат) 153 (из воды); основание (Iб), т. пл. 117° (из сп.); из Iб и HBr (*d* 1,38) получен бромгидрат, близкий по свойствам к хлоргидрату; H, C_6H_5, H, H, —; основание, т. пл. 184° (из сп.); CH_3, C_6H_5, H, H (Iв), 150; из Iв выделено основание. К р-ру 13 *г* Iа в 76 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 16 *г* Br_2 в 5 *мл* лед. CH_3COOH, размешивают и оставляют на 30 мин.; получают бромгидрат I ($R = C_6H_5$, $R' = Br$, $R'' = R''' = H$), выход 82%, т. пл. 191° (из этилацетата); основание, т. пл. 107—108°; хлоргидрат, т. пл. 98°. Аналогично получают бромгидраты I ($R = CH_3$, $R' = Br$, $R'' = H$, $R''' = C_6H_5$), т. пл. 200°, ($R = H$) (IIа) и II ($R = CH_3$) (IIб). При упаривании водн. р-ров IIа и IIб получают соответственно бромгидраты 2-имино-5-фенил-5-окситиазолина, т. пл. 180°, и 2-имино-4-метил-5-фенил-5-окситиазолина.

R′, R, S, N, NR″R‴ I; C_6H_5, Br, R, S, N, =NH II; $[C_6H_5$, R, S, N, $N(CH_3)_2$, $CH_3]^+$ Br · 2Br III

II. К 4,2 *г* $C_6H_5CHBrCOCH_3$ (IV) постепенно прибавляют 2,1 *г* $(CH_3)_2NCSNH_2$ (V) и нагревают до расплавления; получают бромгидрат I ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5$, $R'' = R''' = CH_3$) (Iг), выход 4,8 *г*, т. пл. 122° (из воды). Аналогично из $C_6H_5CHBrCHO$ и V получают I ($R = H$, $R' = C_6H_5$, $R'' = R''' = CH_3$) (Iд). К р-ру 2 *г* Iг в 4 *мл* HBr (*d* 1,38) по каплям прибавляют 4,7 *мл* 22,5%-ного р-ра HBr (к-те); получают бромгидрат 2-диметиламино-4-метил-5-*n*-бромфенилтиазола (VI). Аналогично при бромировании Iд получают 2-диметиламино-5-*n*-бромфенилтиазол. Положение Br в VI доказано образованием *n*-Br—C_6H_4COOH при окислении VI $KMnO_4$. К охлажд. до $< 5°$ р-ру 0,6 *г* основания Iг (Iе) в разб. CH_3COOH прибавляют 2 *мл* 10%-ного р-ра $NaNO_2$; получают 2-диметиламино-4-метил-5-*n*-нитрозофенилтиазол, т. пл. 141°. К 5 *г* IV прибавляют 2,85 *г* $(CH_3)_2NCSN(CH_3)_2$ и нагревают до расплавления; получают бромметилат Iе (VII). При обработке VII рассчитанным кол-вом Br_2 в виде 22,5%-ного р-ра в HBr (к-те) получают III ($R = CH_3$).

А. Травин

23060. Химиотерапия туберкулеза. III. Синтез производных 2-(*n*-аминобензолсульфонилгидразоно)-4-тиазолидонов и их антибактериологическое действие на *Mycobacterium tuberculosis*. Т а н и я м а, Я с у и, У т и д а. IV. Синтез производных 2-гидразоно-4-тиазолидона из α, β-дихлорвинилалкиловых эфиров и тиосемикарбазонов. Т а н и я м а, Я с у и, И м а м у р а V. Синтез производных 2-гидразоно (или имино)-4-тиазолидонов из *n*-хлороацетиланилина. Т а н и я м а, Ю с а (結核菌に對する化學療法劑の研究.第 3 報. 2-(p-Aminobenzenesulfonyl)-hydrazono-4-thiazolidone 誘導體の合成及び抗菌作用. 谷山兵三, 安井凡平, 內田 譽. 第 4. 報, α,β-Dic-hlorovinyl Alkyl Ether 類とチオセミカルバゾン類から2-ヒドラゾノ-4-チアゾリドン誘導體の合成. 谷 山兵三, 安井凡平, 今村俊三. 第 4 報. N-クロルアセチルーアニリンを使用する ヒドラゾノ(又はイミノ)-4-チアゾリドン誘導體の合成. 谷山兵三, 遊佐武彥), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 4, 374—379; 1955, 75, № 1, 8—11, 11—13 (япон.; рез. англ.)

III. 3 *г* изопропилиденгидразоно-4-тиазолидона (I) в 60 *мл* 0,5 н. HCl перегоняют с паром до исчезновения запаха CH_3COCH_3 и фильтруют; фильтрат упаривают в вакууме, экстрагируют водой и упаривают. Получают хлоргидрат 2-гидразоно-4-тиазолидона (II), т. пл. 210—212° (разл.); свободное основание, т. пл. 172° (из C_5H_5N). 0,5 *г* II в 5 *мл* 50%-ного спирта с 0,35 *г* *o*-HOC_6H_4CHO в 5 *мл* 50%-ного спирта дают 2-салицилиденгидразоно-4-тиазолидон (III), т. пл. 315° (из C_5H_5N); 0,5 *г* II в 5 *мл* C_5H_5N и 0,7 *г* *n*-$CH_3CONHC_6H_4SOCl$ (IIIа) кипятят 1,5 часа; после охлаждения выливают в 30 *мл* воды, фильтруют и промывают водой. Получают 2-(*n*-ацетаминобензолсульфонилгидразоно)-4-тиазолидон (IV), выход 0,3 *г*, т. пл. 253° (разл.). 1,5 *г* IV в 6 *мл* спирта омыляют 2,5 *мл* HCl (кипячение), получают хлоргидрат 2-(*n*-аминобензолсульфонилгидразоно)- 4 -тиазолидона (V), т. пл. 215°. 2,5 *г* $CH_3CHBrCOOC_2H_5$ в 5 *мл* C_5H_5N и 1 *мл* воды нагревают (8 час., 130—135°) с 2,9 *г* *n*-$CH_3CONHC_6H_4SO_2NHCSNHNH_2$ (IIIб). охлаждают и выливают в 100 *мл* воды, получают 5-CH_3-производное IV (VI), выход 3,2 *г*, т. пл. 248—249° (разл.; из сп.+ + C_5H_5N). 5-CH_3-производное I (1,5 *г*) и 30 *мл* 0,5 н. HCl при перегонке с паром дают 0,5 *г* 5 CH_3-производное III (VII), т. пл. 271° (из C_5H_5N). Из 0,3 *г* хлоргидрата VII в 4 *мл* C_5H_5N и 0,4 *г* IIIа (1,5 часа, 100°) получают VI, т. пл. 248° (разл.; из C_5H_5N). 1 *г* VI омыляют в 10 *мл* спирта и 0,3 *мл* HCl (кипячение 10—20 мин.), удаляют р-ритель, фильтруют с 5 *мл* воды, фильтрат нейтрализуют NaOH, осадок отфильтровывают и промывают водой, получают 0,2 *г* хлоргидрата 5-CH_3-производного V (VIII), т. пл. 198—200° (разл.; из абс. сп.). 4 *г* $(CH_3)_2CBrCOOC_2H_5$ в 4 *мл* C_5H_5N и 1 *мл* воды нагревают (130—135°, 15 час.) с 2,9 *г* IIIб. После охлаждения выливают в 30 *мл* воды, фильтруют, растворяют в 20 *мл* 5%-ного NaOH, фильтруют. Фильтрат подкисляют 10%-ной CH_3COOH, получают 5,5-ди-CH_3-производное IV (IX), выход 1,5 *г*, т. пл. 240—242° (разл.; из C_5H_5N + сп., 1 : 1), или 1,1 *г* 2-метилбензилидингидразоно-5, 5-диметил-4-тиазолидона в 35 *мл* 0,5 н. HCl отгоняют с паром для удаления CH_3COCH_3, далее, как описано в синтезе II, получают 5,5-ди-CH_3-производное II (X), выход 0,3 *г*, плавится $>300°$. 0,3 *г* X в 4 *мл* C_5H_5N обрабатывают 0,4 *г* IIIа, через 12 час. нагревают (3 часа, ~100°), удаляют р-ритель добавляют 10 *мл* воды и фильтруют; после удаления спирта добавляют 10 *мл* воды, получают IX, выход 0,2 *г*, т. пл. 240—241° (разл.; из CH_3COCH_3, затем из сп.). Из 0,6 *г* IX в 6 *мл* спирта при омылении 0,2 *мл* HCl (кипячение 20 мин.) и далее, как для VIII, получают 0,15 *г* хлоргидрата 2-(*n*-аминобензолсульфонилгидразон)-5,5-диметил-4-диазолидона (XI), т. пл. 198—200° (разл.). 1,5 *г* $CHBr(COOC_2H_5)_2$ в 15 *мл* CH_3COCH_3 и 1,45 *г* III (2 часа кипячения, ацетон удаляют, остаток выдерживают с 15 *мл* воды и фильтруют) дают 1 *г* 5-COOH-производного IV (XII), т. пл.

180° (разл.; из сп.). При омылении 0,5 *г* **XII** 10%-ной HCl (30 мин. кипячения) получают хлоргидрат 5-COOH-производного **XI**, выход 0,2 *г*, т. пл. 195—197° (из сп.). 1 *г* **VI** с 3 *мл* 10%-ной HCl (кипятят 30 мин., охлаждают, нейтрализуют 1%-ным NaOH и фильтруют) дает 2-оксо-5-метил-4-тиазолидон, т. пл. 46—47° (из сп.). Аналогично из 0,5 *г* **IX** и 1,5 *мл* 10%-ной HCl получают 2-оксо-5,5-диметил-4-тиазолидон (**XIII**), т. пл. 79—80°. 0,5 *г* **XII** и 0,3 *мл* конц. HCl (кипячение 30 мин.) дают 2-оксо-4-тиазолидон, т. пл. 128°. **VI** переводят в хлоргидрат, который действием Na_2CO_3 превращают в *п*-$NH_2C_6H_4SO_2NHNH_2$, т. пл. 131°, являющийся побочным продуктом в синтезе **XIII** из **IX**. Антибактериологич. действие уменьшается в последовательности: **XI** > **VIII** > **V** и исчезает при превращении в *п*-CH_3CONH-производные, как напр., **IV**, **VI** и **IX**. Хлоргидрат 2-(*п*-аминобензолсульфонилимино)-4-тиазолидона, по строению аналогичный **V**, обладает меньшим антибактериологич. действием, чем **V**. $NHNH_2$-группа по сравнению с NH-группой (в положении 2) повышает активность соединения.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 5442. K. Kitsuta

IV. Для синтеза 2-алкилиден- или арилиденгидразоно-4-тиазолидоновых производных использовалась конденсация α, β-дихлорвинилалкиловых эфиров с тиосемикарбазонами ацетона, ацетофенона, салицилового альдегида и бензальдегида с образованием 2-изопропилиден-(**I**), 2-метилбензилиден-(**II**) и 2-салицилиденгидразоно-4-тиазолидона (**III**) и 2-бензилиденгидразоно-5-бензилиден-4-тиазолидона (**IV**) соответственно. Получение **IV** явилось следствием отщепления от первоначально образующегося 2-бензилиденгидразоно-4-тиазолидона бензальдегида, который реагировал с неразрушенным начальным в-вом. **III**, т. пл. 176°; **II**, т. пл. 160°; **III**, т. пл. 315°; **IV**, т. пл. 292°.

V. Конденсация N-хлороацетиланилина с различными однозамещ. производными тиомочевины и тиосемикарбазида приводила к образованию 2-замещ. гидразоно-(или имино)-4-тиазолидонов и анилина. Та же р-ция с тиосемикарбазидом, замещ. в положениях 1 и 4, ведет к образованию 2-замещ. гидразоно-3-замещ. 4-тиазолидонов. Аналогичная р-ция с тиосемикарбазонами или арилтиосемикарбазонами ацетона и альдегидов ведет к образованию 2-алкилиден (или арилиден)-гидразоно-4-тиазолидонов или 2-алкилиден (или арилиден)-гидразоно-3-арил-4-тиазолидонов. Использование таких производных анилина является новым методом получения производных 2-гидразоно (или имино)-4-тиазолидонов, особенно 3-замещ. производных. 2-*п*-аминобензолсульфонилимино-4-тиазолидон, т. пл. 237° (разл.); 2-*п*-ацетаминобензолсульфонилгидразоно-4-тиазолидон (**I**), т. пл. 255° (разл.); 3-фенил-**I**, т. пл. 275° (разл.); 3-*п*-метоксифенил-**I**, т. пл. 255° (разл.); 2-фенетилиденгидразоно-4-тиазолидон (**II**), т. пл. 164° (разл.); 3-*п*-метоксифенил-**II**, т. пл. 220° (разл.). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 47012. Г. Кивман

23061. Синтезы гетероциклических азотсодержащих соединений. XCI. Фотočувствительные красители. (12). Такахаси, Сатакэ, Ясуи XCII. Производные бензтиазола (7). Такахаси, Окада. XCIII. Фоточувствительные красители (13). Такахаси, Сатакэ, Ясуи. XCIV. Производные 5-аминотиазола (3). Такахаси, Сакамото, Симада. XCV, XCVI. Фоточувствительные красители. (14), (15). Такахаси, Сатакэ, XCVII. Производные бензтиазола (8). Такахаси, Окада

(含窒素環化合物の合成. 第 91 報. 感光色素について. その12. 高橋酉藏, 佐竹健三, 安井茂夫. 第 92 報. ベンゾチアゾール誘導體について. その7. 高橋酉藏, 岡田壽太郎. 第 93 報. 感光色素について. その 3. 高橋酉藏, 佐竹健三, 安井茂夫. 第 94 報. 5-アミノチアゾール誘導體について. その 3. 高橋酉藏, 坂體貞文, 島田惠年. 第 95 報, 第 96 報. 感光色素について. その 14,15. 高橋酉藏, 佐竹健三. 第 97 報. ベンゾチアゾール誘導體について. その 8. 高橋酉藏, 岡田壽太郎), 薬學雜誌. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 6, 580—583; № 11, 1209—1211; 1212—1215; № 12, 1377—1380; 1955, 75, № 1, 14—20, 20—24; № 3, 277—280 (япон.; рез. англ.)

XCI. 0,4 *г* 4-$C_2H_5C_5H_4NCH_3$ (**I**) и 0,4 *г* $R'NHCH{=}NR'$, где R'=3,5-дихлорпиридил-2 (**II**) нагревают 20 мин. при 180—190°, продукт р-ции промывают эфиром, получают 0,2 *г* 4-($R^2NHCH = CCH_3$)$C_5H_4NR^3$ (**III**) (R^2=**II**, $R^3 = CH_3$), т. пл. 276° (разл.; из сп.), подобным образом синтезируют **III** (приведены R^2, R^3, т. пл. в °C): **II**, C_2H_5, 246 (разл.); **II**, C_3H_7, 200 (разл.); **II**, *изо*-C_5H_{11}, 224 (разл.); **II**, *н*-C_7H_{15}; 184 (разл.). 0,5 *г* **I** и 1 *г* $R^4NHCH{=}NR^4$, R^4 = 3,5-дибромпиридил-2 (**IV**), нагревают 30 мин. при 200° получают 0,25 *г* **III** (R^2 = **IV**, $R^3 = CH_3$), т. пл. 272,5—273° (разл.; из сп.); аналогично синтезируют **III** (приведены R^2, R^3, т. пл. в °C): **IV**, C_2H_5, 253,5 (разл.); **IV**, C_3H_7, 230—231; **IV**, C_5H_{11}, 213—213,5; **IV**, *н*-C_7H_{15}, 192—192,5. 0,56 *г* **I** и 0,6 *г* $R^5NHCH{=}NR^5$, R^5 = 5-нитропиридил-2 (**V**), нагревают 50 мин. при 180°, получают 0,25 *г* **III** (R^2 = **V**, $R^3 = C_3H_3$, т. пл. 276° (разл.; из CH_3OH); аналогично получены **III** (приведены R^2, R^3, т. пл. в °C): **V** C_2H_5, 290 (разл.); **V**, C_3H_7, 281 (разл.); **V**, *изо*-C_5H_{11}, 271 (разл.); **V**, *н*-C_7H_{15}, 167. 0,55 *г* **I** и 0,5 *г* $R^6NHCH{=}NR^6$, R^6 = 2-хлорпиридил-5 **VII**, нагревают 45 мин. при 145°, получают 0,35 *г* **III** (R^2 = **VI**, $R^3 = CH_3$), т. пл. 290° (разл.; из сп.); аналогично синтезируют **III** (даны R^2, R^3, т. пл. в °C): **VI**, C_2H_5, 260—261 (разл.); **VI**, C_3H_7, 231 (разл.); **VI**, *изо*-C_5H_7, 221; **VI**, *н*-C_7H_{15}, 167. 0,46 *г* **I** и 0,5 *г* $R^7NHCH{=}NR^7$, R^7 = 2-этоксипиридил-5 (**VII**), нагревают 30 мин. при 130—140°, получают 0,15 *г* **III** (R^2 = **VII**, $R^3 = CH_3$), т. пл. 197° (из сп.); аналогично синтезированы **III** (даны R^2, R^3, т. пл. в °C): **VII**, C_2H_5, 184—185; **VII**, C_3H_7, 188; **VII**, *изо*-C_5H_{11}, 213—214; **VII**, *н*-C_7H_{15}, 190,5—191,5.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11413. K. Kitsuta

XCII. При восстановлении диазосолей 2-замещ. 6-аминобензтиазолов ($SnCl_2 \cdot 2H_2O + HCl$) получены соответствующие 6-гидразинопроизводные (**I**) (перечисляются R, R′, R″, т-ра разл. в °C (из сп.), предельная конц-ия туберкулостатич. активности in vitro (ПК)): Cl, H, H, 182, 1 : 20 000; Cl, CH_3CO, H, 124,

I, II
R′R″NHN–(бензтиазол)–R

1 : 10 000; Cl, $COCH_2CH_2COOH$, H, 194, 1 : 10 000; $CH_2{=}CH{-}CH_2S$, H, H, 186—188, 1 : 10 000; $CH_2{=}CH{-}CH_2S$, CH_3CO, H, 190, 1 : 20 000; (далее т-ры разл. из CH_3OH) : $N(CH_3)_2$, CH_3CO, H, 189, 1 : 20 000; $N(C_2H_5)_2$, CH_3CO, H, 116,—; SCH_3, H, H, 259, 1 : 10 000; SCH_3, CH_3CO, H, 187—188,—. Конденсацией **I** с ароматич. альдегидами синтезированы соответствующие гидразоны (**II**) (приводятся R, альдегид, т-ра разл. в °C (из сп.), ПК): Cl, C_6H_5CHO, 193, 1 : 20 000; Cl, *о*-HOC_6H_4CHO, 219, 1 : 20 000; Cl, 2,4-$(OH)_2C_6H_3CHO$, 220, 1 : 40 000; Cl, *м*-$O_2NC_6H_4CHO$, 207,1 : 20 000; Cl, пиперонал, 204,1 : 40 000; Cl, *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$, 183, 1 : 40 000; Cl, *п*-диметиламинокоричный, 180, 1 : 40 000; (далее т-ры разл. из пиперидина) : SCH_3, *о*-HOC_6H_4CHO, 198, 1 : 20 000; SCH_3 *м*-$O_2NC_6H_4CHO$, 186, 1 : 10 000; SCH_3, *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$, 170,—; SC_2H_5, *о*-HOC_6H_4CHO, 133, 1 : 20 000; $N(C_2H_5)_2$, C_6H_5CHO, 195,—; $N(C_2H_5)_2$ (у автора $N(C_2H_4)_2$), пиперонал, 188,—; (далее т-ры разл. из диоксана), $N(CH_3)_2$, C_6H_5CHO, 191,—; $N(CH_3)_2$, *о*-HOC_6H_4CHO, 206, 1 : 20 000; $N(CH_3)_2$, пиперонал, 212, 1 : 20 000.

XCIII. При конденсации различных дипиридилфор-

мамидинов (**I**) с γ-пиколином · R'J (**II**) получены четвертичные соли γ-аминовинилпиридинов общей ф-лы RNHCH=CHC=CHCH=NR'(J)CH=CH (**III**). Приводятся R, R', кол-ва **I** и **II** в *г*, т-ра р-ции в °C, выход **III** в *г*, т-ра разл. в °C (из CH_3OH): 5-хлорпиридил-2, CH_3, 0,5, 0,45, 150—155, 0,45, 247; 5-бромпиридил-2, CH_3, 0,63, 0,42, 150, 0,4, 248; 5-йодпиридил-2, CH_3, 0,7, 0,4, 150, 0,45, 267—267,5; 5-нитропиридил-2, CH_3, 0,57, 0,47, 155—165, 0,25, 271; 3,5-дихлорпиридил-2, CH_3, 0,6, 0,43, 155—160, 0,2, 256,5; 3,5-дибромпиридил-2, CH_3, 0,77, 0,35, 190, 0,1, 264; 2-хлорпиридил-5, CH_3, 0,53, 0,47, 150, 0,3, 289; 2-этоксипиридил-5, CH_3, 0,57, 0,49, 140, 0,35, 191; (далее т-ры разл. из сп.) 5-хлорпиридил-2, этил, 0,53, 0,5, 140—150, 0,25, 219; 5-бромпиридил-2, этил, 0,71, 0,5, 140—150, 0,35, 215; 5-йодпиридил-2, этил, 0,67, 0,38, 145—150, 0,35, 249; 5-хлорпиридил-2, C_3H_7, 0,5, 0,5, 140, 0,35, 182; 5-бромпиридил-2, C_3H_7, 0,71, 0,53, 135—145, 0,2, 200,5; 5-йодпиридил-2, C_3H_7, 0,67, 0,39, 135—140, 0,35, 222; 2-хлорпиридил-5, этил, 0,53, 0,5, 140—145, 0,25, 252,5; 2-этоксипиридил-5, этил, 0,58, 0,5, 140—145, 0,25, 180,5; 2-хлорпиридил-5, C_3H_7, 0,5, 0,5, 140, 0,2, 249; 2-этоксипиридил-5, C_3H_7, 0,57, 0,52, 135—140, 0,3, 177,5; 5-йодпиридил-2, изоамил, 0,68, 0,44, 130, 0,1, 215; 2-хлорпиридил-5, изоамил, 0,5, 0,55, 115—120, 0,1, 219,5; 2-этоксипиридил-5, изоамил, 0,5, 0,5, 115—120, 0,2, 198,5. При конденсации ароматич. альдегидов R"CHO с **II** или йодэтилатом γ-этилпиридина (**IV**) получены красители типа стирила общей ф-лы R"CH=C(R')-C=CHCH=NJ(R)CH=CH (**V**); перечисляются R, R', R", кол-ва **II** и R"CHO в *г*, выход **V** в *г*, т-ра разл. в °C (из CH_3OH) : CH_3, H, 3,4-CH_2O_2—C_6H_3, 0,63, 0,4, 0,6, 271; CH_3, H, 3-метокси-4-оксифенил, 0,47, 0,3, 0,4, 254; CH_3, H, *n*-$CH_3COHNC_6H_4$, 0,47, 0,32, 0,5 > 300; CH_3, H, *n*-HOC_6H_4, 0,5, 0,2, 0,3, 243,5—244; C_3H_7, H, *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 0,53, 0,3, 0,45, 246,5; C_3H_7, H, *n*-$CH_3OC_6H_4$, 0,58, 0,3, 0,3, 219,5; C_3H_7, H, *o*-HOC_6H_4, 0,63, 0,3 0,3, 179,5; C_2H_5, CH_3, 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$, 0,63 *г* **IV**, 0,36, 0,5, 234,5—235 (из сп.); C_2H_5, CH_3, 3-метокси-4-оксифенил, 0,52 *г* **IV**, 0,3, 0,2, 203 (из сп.); C_2H_5, CH_3, *n*-$CH_3COHNC_6H_4$, 0,53 *г* **IV**, 0,32, 0,53, 235 (из сп.).

XCIV. Синтезирован ряд производных 5-аминотиазола (**I**). 20 *г* $C_6H_5CH(NH_2)CN$ под действием COS и 10 *г* C_6H_5CHO (**II**) или *n*-$CH_3CONHC_6H_4CHO$ дают 2-окси-4-фенил-5-бензилиденаминотиазол (**III**), выход 1 *г*, т. разл. 270—271°, или 2-окси-4-фенил-5-*n*-ацетаминобензилиденаминотиазол (**IV**) соответственно. **III** получают также конденсацией 2-окси-4-фенил-**I** с **II**. При р-ции 2 *г* $CH_3CH(NH_2)CN$, 2,7 *г* CS_2 и 3,1 *г* **II** образуется 2-меркапто-4-метил-5-бензилиденаминотиазол, выход 0,3 *г*, т. разл. 273°. 2-меркапто-4-фенил- **I** (5 *г* или соответственно 4 *г*) под действием 3 *г* **II** или 3,3 *г* *n*-CH_3CONH-C_6H_4CHO дают 2-меркапто-4-фенил-5-бензилиден- или 5-*n*-ацетаминобензилиденаминотиазол (**V** и **VI**), выход соответственно 7 и 6,5 *г*, т. пл. **V** 234—236°. При действии RJ на **III**, **IV**, **V**, **VI** в спирт. р-ре C_2H_5ONa получают соответствующие О- или S-эфиры; приводятся R, кол-во RJ в *г*, исходное в-во и его кол-во в *г*, кол-ва Na в *г* и спирта в *мл*, выход эфира в *г* и т. пл. в °C: CH_3, 0,45, **III**, 0,6, 0,06, 20, 0,5, 143—144°; C_2H_5, 0,5, **III**, 0,6, 0,06, 20, 0,6, 170—172; CH_2=CH—CH_2, 0,4 *г* C_3H_5Br, **III**, 0,6, 0,06, 20, 0,7, 129—130; C_3H_7, 0,55, **III**, 0,6, 0,06, 20, 0,7, 137—138; *изо*-C_3H_7, **III**, 0,6, 0,06, 20, 0,6, 124—126; C_4H_9, 0,6, **III**, 0,6, 0,06, 20, 0,4, 84—85; CH_3, 0,55, **IV**, 0,7, 0,05, 15, 0,6, 156—157; C_2H_5, 0,6, **IV**, 0,7, 0,05, 15, 0,6, 145—146; CH_3, 0,45, **V**, 0,6, 0,05, 15, 0,6, 118—119; C_2H_5, 0,32, **V**, 0,6, 0,05, 15, 0,6 70—71; C_3H_5, 0,3 *г* C_3H_5Br, **V**, 0,6, 0,05, 15, 0,6, 115—117; C_3H_7, 0,34, **V**, 0,6, 0,05, 15, 0,5, 77—78; C_4H_9, 0,38, **V**, 0,6, 0,05, 15, 0,4, 82—83; *изо*-C_5H_{11}, 0,41, **V**, 0,6, 0,05, 15, 0,4, 85,5—86,5; CH_3, 0,24, **VI**, 0,6, 0,04, 10, 0,6, 234—235; C_2H_5, 0,27, **VI**, 0,6, 0,04, 10, 0,6, 215—216; C_3H_5, 0,21 *г* C_3H_5Br, **VI**, 0,6, 0,04, 10, 0,5, 203—204; C_3H_7, 0,29, **VI**, 0,6, 0,04, 10, 0,55, 239—240; *изо*-C_3H_7, 0,29, **VI**, 0,6, 0,04, 10, 0,5, 222—223; C_4H_9, 0,31, **VI**, 0,6, 0,04, 10, 0,4, 206—208.

XCV. Синтезированы красители общей ф-лы —N⁺R = C — CR' = CHR" X⁻ (**I**, N входит в гетероцикл путем конденсации) йодалкилатов производных хинолина и пиридина, содержащих активную CH_3- или C_2H_5-группы или 2-метил-6-хлорбензтиазола (**II**) с ароматич. альдегидами или фурфуролом в присутствии пиперидина. Приводятся исходные в-ва и их кол-ва в *г*, выход **I** в *г*, и т-ра разл. в °C: йодметилат (ИМ) 6-диметиламинохинальдина (**III**-основание), 0,33, *n*-$(C_2H_5)NC_6H_4CHO$ (**IV**), 0,18, 0,3, 234; ИМ **II**, 0,33, **IV**, 0,18, 0,3, 181; ИМ 6-хлорхинальдина (**V**), 0,32, *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (**VI**), 0,15, 0,25, 263; ИМ 2,4-лутидина, 1,0, **VI**, 0,9, 1,5 (ИМ 2-*n*-диметиламиностирил-4-метилпиридин (**VII**)) 284—285; йодэтилат (ИЭ) 4-этилпиридина (**VIII**-основание), 2,0, **VI**, 1,8, 2,3, ИЭ 4-*n*-диметиламино-α-метилстирилпиридин (**IX**), 155; йодпропилат **VIII**, 1,0, **VI**, 0,55, 1,2, 214—215; ИМ 2,4,6-коллидина, 0,5, **VI**, 0,45, 0,35, 230; ИМ 2,4-лутидина, 0,25, пиперонал, 0,16, 0,25, 245—246; ИМ **VIII**, 1,5; пиперонал, 0,9, 0,2, 263; ИМ **VIII**, 1,5, C_6H_4CHO, 0,64, 0,3, 168—169; ИМ **VIII**, 2,0, *o*-HOC_6H_4CHO, 1,0, 0,4, 119—120; ИМ **VIII**, 2,0, ванилин, 1,2, 0,2, 265—266, ИМ **VIII**, 1,5, фурфурол, 0,6, 0,3, 190,5. Под действием Ag- или Na-солей органич. к-т **VII** и **IX** обменивают J⁻ на анион к-ты; 0,5 *г* **VII** дает ацетат, выход 0,3 *г*, т. разл. 297—298° и никотинат, выход 0,2 *г*, т. пл. 126—127°; из **IX** (0,5, 0,2 и 0,4 *г* соответственно) получают салицилат, никотинат и *n*-оксибензоат, выход в *г* и т-ра разл. соответственно: 0,15, 94°; 0,05, 205—206° и 0,1, 169—170°. Аналогично из 0,5 *г* ИМ 2-*n*-диметиламиностирилхинолина получают *n*-оксибензоат, выход 0,25 *г*, т-ра разл. 246°, а из 0,4 *г* ИЭ 4-*м*, *n*-метилендиокси-α-метилстирола—салицилат, выход 0,05 *г*, т. разл. 187°. Соединения общей ф-лы *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH$= =C(X) — CH = CHR (**X**) получены при конденсации производных коричного альдегида и хинолина или **II**; перечисляются исходные в-ва и их кол-ва в *г*, выход **X** в *г* и т-ра разл. в °C: **V**, 0,32, *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH$ =CHCHO (**XI**), 0,18, 0,15, 273; **V**, 0,32, *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH$ = = CBr CHO (**XII**), 0,26, 0,2, 225; ИМ **III**, 0,33, **XII**, 0,26, 0,25, 196; бромоктилат **III**, 0,38, **XII**, 0,26, 0,15, 208; ИМ **II**, 0,33, **XII**, 0,26, 0,18, 192. **XII** получают из 8,5 *г* **XI**, выход 5 *г*, т. пл. 132°. 0,33 *г* ИЭ **III** сплавляют при 120° с 0,3 *г* *n*,*n*'-дикарбэтоксидифенилформамидина, выход ИЭ 2-ω-(*n*-карбэтоксианилино)-винил-6-диметиламинохинолина 0,15 *г*, т. разл. 287°. Из 0,33 *г* ИМ **III** и 0,38 *г* бромпропендианила при 70° получают ИМ 2-γ-бром-δ-ацетанилино-α,γ-бутадиенил-6-диметиламинохинолина (**XIII**), выход 0,2 *г*, т. разл. 234°. 0,2 *г* **XIII** превращают в ИМ 2-γ-бром-δ-диэтиламино- или 2-γ-бром-δ-(β'-фенилэтиламино)-α,γ-бутадиенил-6-диметиламинохинолина, выход и т-ра разл. соответственно 0,1 *г*, 298° и 0,15 *г*, 245°. 0,33 *г* ИМ **III** и 0,3 *г* пентадиендианила дают ИМ 2-ω-ацетанилино-α, γ, ε-гексатриенил-6-диметиламинохинолина (**XIV**), выход 0,25 *г*, т. разл. 231°. 0,25 *г* **XIV** превращают в ИМ соответствующих 2-ω-диэтиламино- и 2-ω-(β'-фенилэтиламино)-производных, выход в *г* и т-ра разл. в °C: 0,15, 258 и 0,1, 274. При р-ции 0,48 *г* ИМ 2-метилмеркаптобензтиазола с 0,5 *г* бромизоамилата **II** образуется 2-(3-изоамил-6-хлорбензтиазол)-[2'-(3'-метилбензтиазол)]-монометинцианин-3-бромид, выход 0,35, 284° с 0,57 *г* бромоктилата **III** получают 0,38 *г* 2-(1-октил-6-диметиламинохинолин) - [2'-(3'-метилбензтиазол)] - монометинцианин-1 бромид, т. разл. 231°.

XCVI. Синтезирован ряд кетометиновых и мероциа-

ниновых красителей. Из 3,4 *г* 2-амино-5-бромпиридина или 4,4 *г* 2-а ино-5-йодпиридина получают 5-бромпиридо- или 5-йодпиридо-[1,2 : 3′,2′]-имидазолон-(5′)-1-бромид (**I** и **II**), выход и т-ра разл. соответственно 5 *г*, 243° и 5,5 *г*, 254°. Путем конденсации **I**, **II** или пиридо-[1,2 : 3′,2′]-имидазолон-(5′)-1-бромида (**III**) с ароматич. альдегидами синтезированы в-ва общей ф-лы (**IV**). Приводятся: исходное в-во, кол-во в *г*, альдегид, кол-во в *г*, выход **IV** в *г*, т-ра разл. в °С: **III**, 0,22, *п*-диметиламинокоричный (**V**), 0,16, 0,2, 226; **I**, 0,3, *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (**VI**), 0,15, 0,35 258; **I**, 0,3, **V**, 0,17, 0,2, 238; **I**, 0,3, α-метилкоричный, 0,15, 0,15, 184; **II**, 0,33, **VI**, 0,15, 0,3, 292; **II**, 0,33, *п*-$ClC_6H_4 \cdot CHO$, 0,14, 0,23, 179; **II**, 0,33, *п*-$O_2NC_6H_4CHO$, 0,15, 0,18, 224; **II**, 0,33, *п*-$CH_3CONHC_6H_4CHO$, 0,17, 0,2, 175;

IV

II, 0,33, **V**, 0,2, 0,35, 186. При действии в-в, содержащих активную CH_2-группу на четвертичные соли 2-метил-6-хлорбензтиазола (**VII**-основание), 6-диметиламинохинальдина (**VIII**-основание) и его производных получены соединения общей ф-лы $—NR—C=CHCH=CR'R''$ (**IX**, N входит в гетероцикл). Приводятся R, R′, R″, исходные в-ва и их кол-ва в *г*, выход **IX** в *г* и т-ра разл. в °С: CH_3, $COCH_3$, $COOC_2H_5$, йодметилат (ИМ) **VII**, 0,33, α-этоксиметиленацетоуксусный эфир (**X**), 0,2, 0,2, 198; CH_3, $COCH_3$, $COCH_3$, ИМ **VII**, 0,33, С-этоксиметиленацетилацетон (**XI**), 0,17, 0,18, 233; CH_3, αOCH_3, $COOC_2H_5$, ИМ **VIII**, 0,33, **X**, 0,2, 0,15, 261; C_2H_5, $COCH_3$, $COOC_2H_5$, йодэтилат **VIII**, 0,35, **X**, 0,2, 0,15, 172; CH_3, $COCH_3$, $COCH_3$, ИМ **VIII**, 0,33, **XI**, 0,17, 0,2, 267; CH_3, Br, $—CH=CCOCH_2C(CH_3)_2CH_2CO$, ИМ 2-γ-бром-δ-ацетанилино-α,γ-бутадиенил-**VIII**, 0,49, димедон, 0,14, 0,2, 230; CH_3, H, $—CH=CHCH=CCOCH_2C(CH_3)_2CH_2CO$, ИМ 2-ω-ацетанилино-α,γ,ε-гексатриенил-**VIII**, 0,53, димедон, 0,14, 0,3, 237; *изо*-C_5H_{11}, R′,R″=—CONHCONHCO—, бромизоамилат **VII**, 0,3,5-ацетанилинометиленбарбитуровая к-та (из 0,64 *г* барбитуровой к-ты и 0,98 *г* дифенилформамидина, выход 0,7 *г*, т. пл. 300°), 0,27, 0,15, 300. Из 0,42 *г* α-1-фенил-3-метил-5-оксипиразол-(4)-α,γ-пентадиен-ε-2′,4′-динитроанила и 0,13 *г* барбитуровой к-ты при 60° получают $CH_3C=NN(C_6H_5)C(OH)=CCH=CHCH=CHCH \parallel CCONHCONHCO$, выход 0,2 *г*, разл. 242°.

XCVII. Синтезированы шиффовы основания общей ф-лы (**I**) действием 1,2 моля ароматич. альдегидов на 1 моль 6-аминобензтиазолил-2-алкилсульфонов. Перечисляются R, альдегид (R′), выход **I** (неочищ.) в %, т. пл. в °С (из сп.) и бактериостатич. конц-ия туберкулостатич. активности in vitro: C_2H_5, *o*-HOC_6H_4CHO (**II**), 89, 99, 1 : 5000; C_3H_7, **II**, 90, 129—130, 1 : 5000; C_4H_9, **II**, 85, 104, 1 : 5000; C_2H_5, *п*-ClC_6H_4CHO (**III**), 82, 158—154, —; C_3H_7, **III**, 82, 130—131, —; C_4H_9, **III**, 80, 129—130, —; C_2H_5, *п*-$CH_3CONHC_6H_4CHO$ (**IV**), 85, 197—198, —; C_3H_7, **IV**, 85, 162—163, —; C_4H_9, **IV**, 85, 167—168, —; C_2H_5, пиперонал (**V**), 80, 134,5—135,5, 1 : 5000; C_3H_7, **V**, 82, 114—115, 1 : 5000; C_4H_9 **V**, 82, 98, —; C_2H_5, *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (**VI**), 88, 145—146, 1 : 5000; C_3H_7, **VI**, 90, 156—157, 1 : 5000; C_4H_9, 90, 145—146, 1 : 10000; (далее т. пл. из CH_3OH), CH_3, **II**, 90, 184—185, 1 : 10000; CH_3, **III**, 80, 178, —; CH_3, **IV**, 83, 231, —; CH_3, **VI**, 82, 190—191, —. Бензтиазолил-2-сульфохлорид (из 2-меркаптобензтиазола) под действием $(CH_3)_2NH$, $(C_2H_5)_2NH$ или анилина дает замещ. сульфонамиды) выход неочищ. в % и т. пл. соответственно: 25, 136° (из сп.), 20, 167—168° (из бзл.) и 25, 203° (из бзл.). При р-ции 6-нитробензтиазолил-2-сульфохлорида с NH_3 или $(CH_3)_2NH$ образуется 2-амино- или 2-диметиламино-6-нитробензтиазол. Сообщение XC см. РЖХим, 1956, 58109. Т. Амбруш

23062. Полиметиновые красители из гетероциклических производных пировиноградной кислоты I. **Франке** (Polymethinfarbstoffe aus heterocyclischen Brenztraubensäure-Derivaten (I). Franke Werner), Chem. Ber., 1956, **89**, № 8, 1887—1892 (нем.)

Конденсацией этиловых эфиров гетероциклически замещ. пировиноградных к-т с анилами 2-метен-ω-альдегидов цикламинов получены интенсивно окрашенные триметинцианиновые красители $XArN=CC \cdot (COCOOC_2H_5)=CHCH=CN(C_2H_5)RY$ (**I**), устойчивые и хорошо кристаллизующиеся. Они сенсибилизируют фотографич. эмульсии. **I** имеют резкие полосы поглощения в видимом спектре; с ростом полярности р-рителя их $\lambda_{макс}$ сдвигается в более коротковолновую область. В щел. среде или в CH_3COOH окраска **I** не изменяется. Группа $COCOOC_2H_5$ — в **I** оказывает батохромное влияние порядка 40 *мμ* по сравнению с соответствующими незамещ. красителями. С $FeCl_3$ **I** не дают окрашивания. Получить 2,4-динитрофенилгидразоны, пикраты или анилы **I** не удалось. Мягким алкилированием (напр., 2 часа при 70° с $(C_2H_5)_2SO_4$ в сп.) **I** переводят в более глубоко окрашенные четвертичные соли. Восстановлением **I** посредством H_2 со скелетным Ni получены бесцветные соединения (не охарактеризованы), при восстановлении **I** Zn в лед. CH_3COOH отмечен сдвиг $\lambda_{макс}$ в длинноволновую область (∼50 *мμ*). Ведется работа по синтезу красителей, аналогичных **I**, с COCN- группами (из оксимов соответствующих пировиноградных к-т). Кипятят 3 мин. смесь р-ров (40 *мл* пиридина каждый) 0,1 моля анила 3-этил-2-формилметиленбензтиазолина и 0,01 моля этилового эфира бензселеназолил-(2)-пировиноградной к-ты с 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и по охлаждении осаждают водой **I** (X = Se, Y = S, Ar = R = C_6H_4), выход ∼89%, т. пл. 198° (из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) 504 *мμ*. При непродолжительном нагревании с HCl (к-той) в спирте образуется нерастворимый в эфире краситель с $\lambda_{макс}$ ∼560 *мμ*. Аналогично синтезированы (кипячение 10 мин.) следующие **I** (перечисляются X, Y, Ar, R, выход в %, т. пл. в °С, $\lambda_{макс}$ в CH_3OH в *мμ*): S, Se, C_6H_4, C_6H_4, 58, 171—173, 505; S, S, C_6H_4, C_6H_4, 75, 197, 500, $\lambda_{макс}$ четвертичной соли (этилата) 551 *мμ*; Se, Se, C_6H_4, C_6H_4, 70, 206, 508; S, S, C_6H_4, $C_6H_5C=CC_6H_5$, 53, 252—254, 509; Se, S, C_6H_4, $C_6H_5C=CC_6H_5$, 55, 264—266, 511; S, S, 1,2-$C_{10}H_6$, $C_6H_5—C=C—C_6H_5$, 33, 289—291, 520; S, S, 1,2-$C_{10}H_6$, C_6H_4, 58, 212—214, 512; S, Se, 1,2-$C_{10}H_6$, C_6H_4, 71, 177—179, 517; S, S, 4,5-$C_6H_2(CH_3)_2$, C_6H_4, 56, 248—251, 504; S, Se, 4,5-$C_6H_2(CH_3)_2$, C_6H_4, 72, 246—248, 509. Кристаллизация **I** — из CH_3OH или эфира. А. Точилкин

23063. Синтезы гетероциклических альдегидов с помощью солей пиридиния. Рид, Бендер (Synthesen heterocyclischer Aldehyde mit Hilfe von Pyridiniumsalzen. Ried Walter, Render Heinz), Chem. Ber., 1956, **89**, № 8, 1893—1896 (нем.)

Гетероциклич. соединения, содержащие активную CH_3-группу, при действии галоидов X_2 и пиридина образуют соли пиридиния: $RCH_3(I) + X_2 + 2NC_5H_5 \rightarrow$

$\rightarrow RCH_2N^{+}C_5H_5X^{-}$ (**II**) + NC_6H_5HX; **II** с *п*-нитрозодиметиланилином дают нитроны $RCH = N(\rightarrow O)C_6H_4N(CH_3)_2$ (**III**). При действии разб. HCl **III** расщепляются и получаются альдегиды, **III** + $H_2O \rightarrow RCHO$ (**IV**) + + $HONHC_6H_4N(CH_3)_2$, где для **I—IV**: **а** R = бензтиазолил-2; **б** R = *β*-нафто-(1′,2′: 4,5)-тиазолил-2, **в** R = бензоксазолил-2; **г** R = хиназолинил-2). Аналогично из 2,6-диметилбенз-(1,2 : 4,5)-*бис*-тиазола (**Iд**) последовательно получены соответствующая соль пиридиния

R =

для IIд - IVд

$R(CH_2N + C_5H_5)_2X^-$ (**IIд**), динитрон $R[CH = N(O)C_6H_4(CH_3)_2]^2$ (**IIIд**) и диальдегид $R(CHO)_2$ (**IVд**). 0,1 моля **Ia** в 50 *мл* сухого пиридина смешивают с 0,1 моля J_2, нагревают сначала очень осторожно, затем 5—6 час. при ~ 100°, добавляют 100—200 *мл* C_6H_6, отфильтровывают **IIa** (X = J), который растворяют в воде и смешивают с р-ром 20 *г* $NaClO_4$; при 0° получают **II** ($X = ClO_4$), выход 77%, т. пл. 129° (из сп.). Аналогично из 40 *г* **Iб**, 60 *г* J_2 в 90 *мл* C_2H_5N получают **IIб** (X = J), выход 74%, т. пл. 188° (из воды), **IIб** ($X = ClO_4$), т. пл. 184,5—185° (из сп.); из 26,6 *г* **Iв**, 60 *г* J_2 в 30 *мл* C_5H_5N (начало бурной р-ции при 40—70°; охлаждение) получают **IIв** (X = J); **IIв** ($X = ClO_4$), выход 62%, т. пл. 158—159° (из сп.). Из 13,2 *г* **Iг**, 25,4 *г* J_2 в 30 *мл* C_5H_5N (6—8 час.) получают **IIг** (X=J); **IIг** ($X=ClO_4$), выход 78%, т. пл. 143—144° (из сп.); из 22 *г* **Iд**, 60 *г* J_2 в 75 *мл* C_5H_5N получают **IIд** (X = J); **IIд** ($X = ClO_4$) 35 *г* $NaClO_4$), выход 84%, т. пл. (неочищ.) 250—260°. К смеси соответствующей соли **II** $ONC_6H_4N(CH_3)_2$-*n* (по 0,01 моля) и 20 *мл* пиридина при взбалтывании прибавляют 10 *мл* 2н. NaOH, слабо нагревают и встряхивают до полного выпадения осадка и через 4—5 час. отфильтровывают **III** (перечислены X в исходном **II**, полученный **III**, выход в %, т. пл. в °С):ClO_4, **IIIa**, 84, 204—205 (из сп.); J, **IIIб**, 86, 236 (из $HCON(CH_3)_2$); ClO_4, **IIIв**, 65, 169—170 (из сп.). ClO_4, **IIIд**, 78,5, 273 (из $HCON(CH_3)_2$). К 2,97 *г* **IIIa** прибавляют 100 *мл* 3н. HCl и извлекают (10 мин.) 4 раза по 50—100 *мл* эфира **IVa**, выход 61%, т. пл. 71—72° (из петр. эф.). Аналогично из **IIIб** (перед последней экстракцией прибавляют немного конц. HCl) получают **IVб**, выход 78%, т. пл. 117—120° (из петр. эф.); фенилгидразон т. пл. 175°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 298—299° (разл., из $HCON(CH_3)_2$). Смесь 2,81 *г* **IIIв**, 2,1 *г* 2,4-динитрофенилгидрозина, 200 *мл* CH_3OH и HCl кипятят 15—20 мин. и отделяют 2,4-динитрофенилгидразон **IVв**, т. пл. 230° (из $HCON(CH_3)_2$). Аналогично из 3,3 *г* хлоргидрата семикарбазида, 8,4 *г* **IIIв**, 4 *г* безводн. CH_3COOH, 40 *мл* спирта и 20 *мл* воды получают семикарбазон **IVв**, т. пл. 225—226° (из 50%-ного сп.). Из 5,16 *г* **IIIд** и 100 *мл* полуконц. HCl выделяют неочищ. **IVд**, выход 20%; фенилгидразон, т. пл. 250° (разл., из лед. CH_3COOH). Б. Дубинин

23064. Производные пиридо-(3,4-d)-тиазола. Фридман С. Г., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 613—617

Пиридо-(3,4-d)-тиазол (I) и его производные получены следующим путем: взаимодействие 3-нитро-4-хлорпиридина (**II**) с Na_2S_2 приводит к 3,3′-динитро-4,4′-дипиридилдисульфиду (**III**), который при восстановлении Zn-пылью в CH_3COOH дает 3-амино-4-меркаптопиридин, циклизующийся в присутствии $(CH_3CO)_2O$ в 2-метилпиридо-(3,4-d)-тиазол (**IV**). Последний окисляют $KMnO_4$ в пиридо-(3,4-d)-тиазолкарбоновую-2 к-ту (**V**), из которой получают метиловый эфир (**VI**), амид (**VII**) и гидразид (**VIII**). Из бензойного и салицилового альдегидов и **VIII** получают гидразоны с т. пл. 241° (из сп.) и 290° (из сп.) соответственно. **V** при декарбоксилировании дает **I**. К р-ру 48 *г* Na_2S и 6,4 *г* S в 100 *мл* спирта порциями добавляют 39 *г* **II**, нагревают 10 мин. при 70—80°, выход **III** 62%, т. пл. 216° (из лед. CH_3COOH). К 150 *мл* кипящей CH_3COOH за 1,5 часа прибавляют смесь 19,6 *г* **III** и 60 *г* Zn-пыли, через 1 час прибавляют 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и кипятят 3 часа, охлаждают, подщелачивают избытком 40%-ной NaOH, извлекают $CHCl_3$, выход **IV** 67%, т. пл. 90° (из лигр.); пикрат, т. пл. 208° (из сп.).; хлоргидрат, т. пл. 238° (из сп. + эф.). К 150 *мл* воды при перемешивании и нагревании на водяной бане добавляют 9 *г* $KMnO_4$ и 12 *г* **IV**, через 30 мин. еще добавляют 150 *мл* воды и 9 *г* $KMnO_4$ и выделяют **V**, выход 2,8 *г*, т. пл. 156° (разл.), **VI** ($SOCl_2$ и затем CH_3OH), т. пл. 171° (из лигр.); **VII**, т. пл. 262° (из воды), **VIII** (при т-ре < 30°), т. пл. 232° (из сп.). **V** (175—180°, 10 мин.) дает **I**, выход 53%, т. пл. 105°. М. Карпейский

23065. Производные пиридо-(3,2-d)-тиазола. Фридман С. Г., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 864—867

Из 2-метилпиридо-(3,2-d)-тиазола (**I**) синтезирована пиридо-(3,2-d)-тиазолкарбоновая-2 к-та (**II**); ее метиловый (**III**) и этиловый (**IV**) эфиры, амид (**V**) и гидразид (**VI**); декарбоксилированием **II** получен пиридо-(3,2-d)-тиазол (**VII**), из **VI** с бензальдегидом (**VIII**) и с салициловым альдегидом (**IX**) получены соответствующие гидразоны. 3,3′-динитро-2,2′-дипиридилдисульфид, т. пл. 203—205° (получен из 2-хлор-3-нитропиридина и дисульфида Na) восстанавливают в **I** аналогично получению 2-метилпиридо-(3,4-d)-тиазола (Фридман, пред. реф.); выход 52%, т. кип. 120—123°/12 *мм*; HCl-соль **I**, т. пл. 188—189° (из сп. + эф.); пикрат, т. пл. 150° (из сп.). К взвеси 7 *г* **I** в 250 *мл* воды добавляют при ~ 100° 20 *г* $KMnO_4$, нагревают 30 мин., обесцвечивают пергидролом, фильтруют, фильтраты упаривают до 45—50 *мл* и выделяют **II**, разб. HCl, выход 43%, т. пл. 136° (разл., очистка переосаждением). Смешивают 2 *г* **II** с 10 *мл* $SOCl_2$, нагревают 3 часа при 70—80°, отгоняют избыток $SOCl_2$, добавляют 30 *мл* CH_3OH, кипятят 45 мин., отгоняют CH_3OH, прибавляют 15 *мл* насыщ. р-ра Na_2CO_3 и извлекают **III** $CHCl_3$, выход 65%, т. пл. 143° (из лигр.). Аналогично получают **IV**, выход 61%, т. пл. 87° (из лигр.). 0,5 *г* **III** и 10 *мл* конц. р-ра NH_3 оставляют на 48 час.; выход **V** 73%, т. пл. 289° (из воды). К р-ру 0,5 *г* **III** в 10 *мл* CH_3OH добавляют 0,5 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$; выход **VI** 76%, т. пл. 258 (разл., из сп.). К кипящему р-ру 0,2 *г* **VI** в 5 *мл* лед. CH_3COOH добавляют р-р 0,2 *г* **VIII** в 1 *мл* той же к-ты, кипятят 5 мин., охлаждают, добавляют 2 *мл* воды, выход гидразона 86%, т. пл. 261° (из сп.). Аналогично из **IX** получают гидразон, выход 90%, т. пл. 252° (из сп.). 1 *г* **II** нагревают 10 мин. при 160—175°, **VII** извлекают кипящим лигроином, выход 54%, т. пл. 53° (из петр. эф.). П. Саков

23066. Конденсация непредельных карбонильных соединений и *β*-галоидкетонов с *β*-аминоэтилмеркаптаном. Мушкало Л. К., Лановая З. И. Укр. хим. ж., 1955, № 5, 631—635

Исследована конденсация β-аминоэтилмеркаптана (I с окисью мезитила (**II**), метил-β-бромизобутилкетоном (**III**) и диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой к-ты (**IV**). Конденсация **I** с **II** или **III** приводит к образованию 5,7,7-триметилтетрагидрогептавиазина-1,4 $(CH_3)_2CSCH_2CH_2N = C(CH_3)CH_2$ (**V**) или ег HBr-соли (**VI**). Установлена активность CH_3-группы в α-положении к N как у солей, так и у основания. **VI** и йодметилат **V** с *п*-диметиламинобензальдегидом (**VII**) образуют красители — стирилы, а с $HC(OC_2H_5)_3$ — (триметинцианины. При взаимодействии **I** и **IV** получено 2 в-ва; продукт присоединения $CH_3OOCC\ (SCH_2CH_2NH) = CHCOOCH_3$, т. пл. 105°, и продукт циклизации, т. пл. 200°, вероятного строения $CH_3OOCCH = CSCH_2CH_2NHCO$

XUM

(**VIIIa**) или $CH_3OOCC=CHCONHCH_2CH_2S$ (**VIIIб**); этот продукт не гидрируется с Ni-катализатором при обычных условиях, что говорит в пользу структуры **VIIIб**. 7,4 *г* **I** смешивают с 9,4 *г* **II**, через 12 час. верхний слой экстрагируют эфиром, из которого выделяют **V**, выход 68%, т. кип. 175° $n^{18}D$ 1,5140, d_{18}^{18} 1,016; пикрат, т. пл. 190°. К р-ру 5 *г* **I** в абс. спирте прибавляют по каплям 12 *г* **III**, нагревают (~100°, 15 мин.), получают **VI**, выход 31%, т. пл. 185° (из C_4H_9OH) выделенное основание идентично с **V**. Йодметилат **V**, выход 57%, т. пл. 166°. Смесь 0,2 *г* **VI** и 0,14 *г* **VII** в 3 *мл* пиридина конденсируют на холоду, затем нагревают (~100°, 30 мин.) и осаждают эфиром бромгидрат 7,7-диметил-5-(*n*-диметиламиностирил)-тетрагидрогептатиазина -1,4, выход 67%, т. пл. 128° из (воды), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 478 *мμ* (ε 3,95·10⁴), у основания $\lambda_{макс}$ 370 *мμ* (ε 3,06·10⁴). 0,2 *г* йодметилата **V** и 0,1 *г* **VII** в 3 *мл* пиридина нагревают 5 мин., получен йодметилат 7,7-диметил-5-(*n*-диметиламиностирил)-тетрагидрогептатиазина-1,4, выход 70%, т. пл. 185° (из сп.). $\lambda_{макс}$ (в сп.) 484 *мμ* (ε 4,94·10⁴). Смесь 0,2 *г* **VI** с 0,1 *г* $HC(OC_2H_5)_3$ в 3 *мл* пиридина растворяют при нагревании и получают *бис*-(7,7-диметилтетрагидрогепта-1,4-тиазин-5)-триметинцианинбромид, выход 59%, т. пл. 157° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 455 *мμ* (ε 9,88·10⁴); в $CHCl_3$ — 500 *мμ* (ε 8,51·10⁴). Смесь 0,2 *г* йодметилата **V**, 0,2 *г* $HC(OC_2H_5)_3$, 0,05 *г* безводн. CH_3COONa и 2 *мл* пиридина нагревают (~100°, 30 мин.), получают *бис*-(4,7,7-триметилтетрагидрогепта-1,4-тиазин-5)-триметинцианинйодид, выход 50%. т. пл. 165° (из воды), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 448 *мμ*, ε 14,03·10⁴, в $CHCl_3$ — 455 *мμ* (ε 6,81·10⁴). К охлажд. р-ру 4 *г* **IV** в эфире добавляют 2,2 *г* **I**, удаляют р-ритель, а остаток растворяют в ацетоне, получены 1,2 *г* **VIIIб**, т. кип. 160°/2 *мм*, т. пл. 200° (из воды), и 1,3 *г* в-ва, т. кип. 142—145/2 *мм*, т. пл. 105°, которое при бензоилировании дает производные с т. пл. 107°. Л. В.

23067. **Пиролиз амилнатрия и изомеризация алкенов натрийорганическими соединениями. Мортон, Ланфер** (Pyrolysis of amylsodium and the isomerization of alkenes by organosodium reagents. Morton Avery A., Lanpher Edward J.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 7, 839—844 (англ.)

Пиролиз амилнатрия (**I**) в вакууме в зависимости от условий приводит к пентану (**II**) и, кроме того, к пентену-1 (**III**) и *транс*-пентену-2 (**IV**). При 75—90° увеличение времени пиролиза приводит к уменьшению кол-ва **II** и увеличению кол-ва **IV**, содержание **III** сначала растет, затем падает. При 50° **III** не выделяется и образуется много **IV**. Образование **IV** происходит в результате изомеризации **III** под действием пентенилнатрия (**V**) с промежуточным металлированием **III**, что подтверждено изомеризацией ряда углеводородов, содержащих концевую винильную группу, в том числе **III**, под действием **V** в углеводороды с двойной связью в положении 2. Изучена сравнительная активность ряда металлирующих агентов и установлено отсутствие соответствия между их изомеризующей и металлирующей способностью. Способность вызвать изомеризацию **III** в **IV** выражается рядом (по убывающей активности): **V**, $C_6H_5CH_2Na$, $C_8H_{15}Na$, **I**, C_6H_5Na (из C_6H_5Cl, C_6H_5Br, C_6H_5J), $(C_6H_5)_3CNa$, C_3H_5Na, флуоренилнатрий, диаллилнатрий. Продукты пиролиза **I** собирают в ловушке, охлаждаемой жидким N_2, о составе их судят по ИК-спектрам. К 0,017 молям **V** (из **I** и **III**) прибавляют 100 *мл* **III**, смесь вскипает, через 20 мин. р-р содержит **IV** и не содержит **III**. Аналогично проведена изомеризация гексена-1, октена-1, этилгексена-1, β-пинена, диаллила и 4-фенилбутена-1. С. Поддубная

23068. **Реакция нитробензола с N-литийпиперидином. Хёйсген, Рист** (Die Reaktion von Nitrobenzol mit N-Lithium-piperidin. Huisgen Rolf, Rist Herbert), Liebigs Ann. Chem., 1955, **554**, № 2, 159—165 (нем.)

Исследованы р-ции нитробензола (**I**) с N-литийпиперидином (**II**), идущие в основном в сторону образования N-(2-нитрофенил)-пиперидина (**III**) и 2,2′-пиперидиноазоксибензола (**IV**). 10 *г* пиперидина в 75 *мл* абс. эфира обрабатывают 90 *мл* 1,12 *M* р-ра C_6H_5Li. Р-р **II** охлаждают до —50° и при перемешивании прибавляют по каплям в течение 70 мин. 12,3 *г* **I** в 75 *мл* эфира. Смесь перемешивают 1 час при —50° и медленно нагревают до 0°. Через 1,5 часа гидролизуют и многократно экстрагируют 2 н. HCl. Вытяжку доводят с помощью соды до pH 4 и освобождают эфиром от слабоосновных продуктов; более основные продукты р-ции переходят в эфир после дальнейшего подщелачивания. В качестве слабоосновных продуктов р-ции получают 3,78 *г* красно-коричневой смеси в-в, которую растворяют в 1н. H_2SO_4 и экстрагируют эфиром до обесцвечивания экстракта. Из эфирной вытяжки перегонкой при 115—125°/0,001 *мм* получают 2,27 *г* **III**, т. пл. 76—77° (из CH_3OH). Кислый р-р нейтрализуют содой и экстрагируют эфиром. Из эфир. р-ра после многократной перекрист. (из CH_3OH) получают оранжево-желтые иглы **IV**, т. пл. 143—144°; пикрат, т. пл. 168—169°. Из эфир. р-ра, содержащего более основные продукты р-ции, выделяют перегонкой при 120—140°/0,001 *мм* и кристаллизацией из циклогексана 2,8 *г* 1,2-тетраметиленбензимидазола, т. пл. 100—101°; бензоильные производные, т. пл. 162,5—163,5°. Гидрированием над Pt получают: из **III** и из **IV** N-(*o*-аминофенил)-пиперидин, т. пл. 45—46°. Для изучения р-ции N-нитропиперидина (**V**) с C_6H_5Li синтезируют **V** из бензолсульфопиперидина и 100%-ной HNO_3, выход 75%, т. кип. 104—106°/11 *мм*. К 32,5 *г* **V** в 100 *мл* абс. эфира при перемешивании осторожно прибавляют по каплям в течение 80 мин. 57 *мл* 0,88 *M* р-ра C_6H_5Li при —50° и в течение 1 часа доводят т-ру до 20° и обрабатывают, как описано выше. Из нейтр. продуктов р-ции выделяют 0,4 *г* **I**. Из основных продуктов р-ции выделены 1 *г* **III** и 2,77 *г* **IV**. В. В.

23069. **Литийорганический синтез и свойства α- и β-алкенилсиланов. Петров А. Д., Никишин Г. И.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 5, 1233—1239

В обычных условиях р-ции Гриньяра в атмосфере N_2 без нагревания получен ряд α-алкенилтриалкилсиланов и α-алкенилхлорсиланов, исходя из $SiCl_4$, $(CH_3)_2SiCl_2$ и $(C_2H_5O)_4Si$. При синтезе $Cl(CH_3)_2SiCH=C(CH_3)_2$ (**I**), $Cl_3SiCH=C(CH_3)_2$ (**II**), $Cl_3SiC(CH_3)=CH_2$ (**III**) и $(C_2H_5O)_3SiCH=C(CH_3)_2$ (**IV**) приливание компонентов производилось в обратном порядке. Синтезированы (даны последовательно полученное в-во, молярное соотношение компонентов Li : RBr : Si-органич. соединение, выход продукта р-ции в %, его т. кип. °С/*мм* $n^{20}D$ и d_4^{20}): $(CH_3)_3SiCH=CHCH_3$, 0,88, 0,43, 0,27, 30, 86—87/754, 1,4086, 0,7167; $(C_2H_5)_3SiCH=CHCH_3$, 1,43, 0,7, 0,31, 36,2, 166,5—169,5/746, 1,4441, 0,7814; $(CH_3)_3SiC(CH_3)=CH_2$ (**V**) 2, 1, 0,6, 43, 82,8—83/746, 1,4070, 0,7186; $(C_2H_5)_3SiC(CH_3)=CH_2$, 0,64 0,4, 0,2, 40, 163—163,5/742, 1,4430, 0,7878; $(CH_3)_3SiC(CH_3)=CHCH_3$ (**VI**), 1,2, 0,63, 0,32, 44,6, 112—113,5/747, 1,4283, 0,7543; $(CH_3)_3SiCH=C(CH_3)_2$, 2, 1,2, 0,5, 64, 111,5—112/746, 1,4250, 0,7418; $(C_2H_5)_3SiCH=C(CH_3)_2$, 1, 0,48, 0,25, 70, 185—186/740, 1,4538, 0,7976; $(CH_3)_2Si[CH=C(CH_3)_2]_2$, 1,3, 0,74, 0,29, 43, 168—170/763, 1,4590, 0,7956; $CH_3Si[CH=C(CH_3)_2]_3$, 1,2, 0,81, 0,15, 37,2, 221—222,5/750, 1,4820, 0,8262; $Si[CH=C(CH_3)_2]_4$, 1,9, 1,4, 0,12, —, т. пл. 54,5°; **I**, 1,2, 0,61, 0,6, 40, 1,4430, 0,9092; **II**, 1,28, 0,66, 0,88, 27,3, 152—153/743, 1,4586, 1,1968; **III**,

1,5, 0,7, 0,9, —, 114—115/750, 1,4428, —; **IV**, 0,8, 0,5, 0,48, 1,5, 0,48, 1,5, 184—185/750, 1,4221, 0,8988. Взаимодействием 0,75 *г-атом* Li, 0,32 моля $ClCH_2Si(CH_3)_3$ и 0,37 моля $BrCH{=}C(CH_3)_2$ с последующим нагреванием (2 часа, 50°) синтезирован $(CH_3)_3SiCH_2CH{=}C(CH_3)_2$ (**VII**), выход 36,2%, т. кип. 132—132,3°/739 *мм*, $n^{20}D$ 1,4290, d_4^{20} 0,7549. Присоединение HBr (газа) к **VI** при —70° протекает вопреки правилу Марковникова и дает $(CH_3)_3SiCH(CH_3)CH(Br)CH_3$ (**VIII**) (выход 50%, т. кип. 65—66°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4618, d_4^{20} 1,1132). Действием 0,1 н. KOH на **VIII** был получен гексаметилдисилоксан, выход 55%, т. кип. 100—103°, $n^{20}D$ 1,3785. Из реакционной смеси, полученной пропусканием HBr в **VII**, выделен лишь $(CH_3)_3SiBr$. **V** образует с HBr продукт с т. пл. 124°, не реагирующий с 0,1 н. KOH. Хлорированием **II** в УФ-свете до тех пор, пока т-ра кипения жидкости не достигнет 185°, синтезирован $Cl_3SiCH{=}C(CH_3)CHCl$ (**IX**), выход 27,8%, т. кип. 179—180°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,4802, d_4^{20} 1,3320. Взаимодействием **IX** и CH_3MgCl получен $(CH_3)_3SiCH{=}{=}C(CH_3)CH_2Cl$ (выход 20%, т. кип. 155—156°/747 *мм*, $n^{20}D$ 1,4534, d_4^{20} 0,9116). Ф. Величко

23070. К вопросу об изучении свойств двойной связи C=C. Реакция этилена и пропилена с ртутными солями. Гомес-Аранда, Санс-Пастор, Мартинес-Кордон (Contribución al conocimiento de las propiedades del doble enlace C=C. Reacción del etilleno y del propileno con sales mercúricas. Gomez Aranda V., Sanz Pastor O., Martinez, Cordon J. L.), Combustibles, 1956, **15**, № 78—79, 102—120 (исп.)

Изучены р-ции этилена (**I**) и пропилена (**II**) с водн. р-рами солей ртути Hg^{2+}, предложен новый способ меркурирования действием HgO в присутствии свободных к-т. **I** дает два типа продуктов присоединения: $XHgCH_2CH_2OH$ (**III**) и $(XHgCH_2CH_2)_2O$ (**IV**), а **II** — только $XHgCH_2CHOHCH_3$ (**V**). При р-ции **I** с HNO_3 (Hoffmann K. A., Sand J., Ber., 1900, **33**, 1340; 1353) образуется только **III** (X = NO), обменной р-цией из него получены **III** (X = Cl, т. пл. 157° с разл.; X = Br, т. пл. 157° с разл.; X = J, т. пл. 146° с разл.). При пропускании **I** через взвесь HgO в 200 *мл* 1 *M* водн. р-ра CH_3COOH до исчезновения ионов Hg^{2+} в р-ре образуются **III** ($X = CH_3COO$) и в небольших кол-вах **IV** ($X = CH_3COO$), что подтверждено действием на полученный р-р 1 *M* KBr, образующийся осадок экстрагировали горячим спиртом: нерастворимый остаток **IV** (X = Br), т. пл. 170°; из фильтрата выделен **III** (X = Br). **III** ($X = CH_3COO$), т. пл. 54—55° (из бзл.), выделен упариванием реакционной смеси при 30 *мм*, растворением остатка в 50 *мл* безводн. ацетона, фильтрованием, удалением ацетона. Строение **III** ($X = CH_3COO$) подтверждено ацетилированием посредством $(CH_3CO)_2O$ и превращением в $BrHgCH_2CH_2OOCCH_3$, т. пл. 76—77°, действием на ацетильное производное KBr. Аналогичным способом из **I**, HgO, пропионовой и *н*-масляной к-т получены **III** ($X = C_2H_5COO$ или C_3H_7COO) — вязкие жидкости. При р-ции **I** с H_2SO_4 в водн. р-ре с последующей обработкой KCl, KBr или KJ образуются **IV** (X = Cl, т. пл. 180°, X = Br, т. пл. 176°, X = J, т. пл. 152°). Из **I**, HgO и $CH_2ClCOOH$ получены **IV** ($X = CH_2ClCOO$), т. пл. 118° (из воды) (кристаллизуется из смеси сразу после проведения р-ции) и **III** ($X = CH_2ClCOO$) — вязкая жидкость, выделена аналогично **III** ($X = CH_3COO$) после отделения **IV** ($X = CH_2ClCOO$). Из **I**, HgO и $CHCl_2COOH$ образуются **IV** ($X = CHCl_2COO$) — вязкая жидкость, выделяется после упаривания реакционной смеси до $^1/_3$ и **III** ($X = CHCl_2COO$) — выделен в кристаллич. виде после выпаривания маточного р-ра (после отделения **IV** ($X = CHCl_2COO$), растворения в ацетоне и охлаждения сухим льдом. Р-ция между **I**, HgO и CCl_3COOH привела не к ожидаемому **IV** ($X = CCl_3COO$), а к **IV** ($X = CHCl_2COO$), что объясняется процессами разложения при меркурировании. Р-ция между **I**, HgO и HNO_3 дает **III** ($X = NO_3$), что подтверждено действием на реакционную смесь KBr с образованием **III** (X = Br). В аналогичных, как для **I**, условиях **II** реагирует с HgO и к-тами, образуя только **V**. Получены **V** (X = HCOO; CH_3COO; C_2H_5COO; C_3H_7COO; C_4H_9COO; NO_3; SO_4) — вязкие жидкости. 7 *г* **V** ($X = C_2H_5COO$) растворяют в 10 *мл* ацетона, через 24 часа фильтруют, охлаждают до —80°, декантируют ацетон, остаток растворяют в 5 *мл* ацетона, добавляют 6 *мл* эфира и охлаждают до —18° получают кристаллич. продукт, т. пл. 54°. Из **II**, HgO и H_3PO_4 образуется $PO_4(HgCH_2CHOHCH_3)_3$. Обменной р-цией из **V** ($X = CH_3COO$) получены: $HOHgCH_2CH(OH)CH_3$ и $[Fe(CN)_6](HgCH_2CH(OH)CH_3)_4$. Л. Яновская

23071. Взаимодействие кремнехлороформа и метилдихлорсилана с бензолом. Чернышев Е. А., Петров А. Д., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 5, 630—632

Изучено взаимодействие $HSiCl_3$ (**I**) и метилдихлорсилана (**II**) с C_6H_6 при 300° и давлении 45—55 *ат* в присутствии катализаторов — скелетного Ni и $AlCl_3$, получены фенилтрихлорсилан (**III**), метилфенилдихлорсилан (**IV**) и H_2. Из 268 *г* **I**, 156 *г* C_6H_6 и 10 *г* Ni (12 час.) получен **III**, выход 24%, т. кип. 195—196°/743 *мм*, $n^{20}D$ 1,5222, d_4^{20} 1,3144. Таким же путем из 228 *г* **II**, 156 *г* C_6H_6 и 10 *г* Ni получен **IV**, выход 17,7%, т. кип. 203,5—204°/749 *мм*, $n^{20}D$ 1,5175, d_4^{20} 1,1824. В аналогичных условиях с $AlCl_3$ (10 *г*) выходы **III** и **IV** составляют соответственно 32 и 23%. С целью идентификации **III** и **IV** переведены в триметилфенилсиланы, для которых определены спектры комб. расс. Г. Моцарев

23072. Стерический эффект при взаимодействии реактива Гриньяра с алкоксисиланами. Джордж, Соммер, Уитмор (Steric effects in Grignard couplings with alkoxysilanes. George P. D., Sommer L. H., Whitmore F. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6647—6649 (англ.)

Описывается взаимодействие реактивов Гриньяра с $(C_2H_5O)_4Si$ (**I**), $(C_2H_5)_3SiOC_2H_5$ (**II**) и $(CH_3)_3SiOC_2H_5$ (**III**). К перемешиваемому реактиву Гриньяра (из 21 *г-атом* Mg и 1,5 *л* жидкого CH_3Br в 7 *л* абс. эфира) прибавляли за 35 мин. 7 молей **I**. При разгонке верхнего слоя выделено 2 моля $(CH_3)_4Si$, $n^{20}D$ 1,3600. Из твердого остатка выделили $[(CH_3)_3Si]_2O$, выход 55%. К кипящему эфир. р-ру реактива Гриньяра (из 4 *г-атома* Mg и 4 молей *н*-C_3H_7Br в 1 *л* абс. эфира) добавлено за 1,5 часа 0,77 моля **I**, перемешивали 16 час. при ~ 20° и кипятили 20 час. Остаток после отгонки эфира выливали на лед. Органич. слой промывали конц. H_2SO_4 и водой. Получили $[(н\text{-}C_3H_7)_3Si]_2O$ (**IV**), выход 47%, т. кип. 284—287°/737 *мм*, 242—243°/270 *мм*, $n^{20}D$ 1,4410, d_4^{20} 0,8361. К перемешиваемой смеси 0,2 моля **IV** с 75 *мл* конц. H_2SO_4 постепенно вводили 53 *г* NH_4Cl, а затем 50 *мл* конц. H_2SO_4, после чего перемешивание продолжали 30 мин. Из верхнего слоя выделили $(н\text{-}C_3H_7)_3SiCl$, выход 70%, т. кип. 197—200°/737 *мм*, $n^{20}D$ 1,4404, который превращали в $(н\text{-}C_3H_7)_3SiNH_2$. К кипящему перемешиваемому реактиву Гриньяра (из 4 *г-атомов* Mg и 4 молей C_6H_5Br в 1 *л* абс. эфира) прибавляли 0,72 моля **I**, перемешивали 1 час и после удаления эфира нагревали 10 час. на паровой бане. После гидролиза HCl (к-той) и перегонки с водяным паром выделили $(C_6H_5)_4Si$ (**V**), выход 60%, т. пл. 233—234°. В других опытах выход **V** составлял 29 и 43%. Приводится кристаллоптич. характеристика **V**. 0,69 моля **I** и C_2H_5MgBr (из 4 *г-атом* Mg и 4,1 моля C_2H_5Br в 1 *л* абс. эфира)

после удаления эфира нагревали 8 час. на паровой бане. К полученному **II** добавили 400 *мл* эфира и C_6H_5MgBr (из 1,5 *г-атома* Mg и 1,5 моля C_6H_5Br в 400 *мл* эфира и 300 *мл* C_6H_6). После удаления р-рителей остаток нагревали 16 час. на паровой бане, гидролизовали разб. HCl и выделили фракцию с т. кип. 231—235°, $n^{20}D$ 1,4440—1,4576 (42 *г*). При охлаждении до 0° выпало 2 *г* бифенила. Основная масса дистиллата вероятно состояла главным образом из $[(C_2H_5)_3Si]_2O$. Образования $(C_2H_5)_3SiC_6H_5$ не наблюдалось. К 440 *мл* 3,3 *М* р-ра *н*-C_3H_7MgBr в эфире прибавили 0,85 моля **III** и кипятили 24 часа. Остаток после отгонки эфира нагревали 72 часа на паровой бане и осторожно гидролизовали разб. HCl. Из органич. слоя выделили *н*-$C_3H_7Si(CH_3)_3$, выход 48%, т. кип. 89—92°, $n^{20}D$ 1,3930. См. РЖХим, 1956, 29060. М. Энглин

23073. К изучению кремнийорганических соединений с ненасыщенными группами. II. Метилаллилэтоксисиланы. Ларссон (Zur Kenntnis der Verbindungen mit siliziumgebundenen ungesättigten Gruppen. III. Methyl-allyl-äthoxy-silane. Larsson Erik. Kgl. fysiogr. söllskap. Lund förhandl., 1956, **26**, № 4, 4 pp.) (нем.)

Метилаллилдиэтоксисилан (**I**) и метилдиаллилэтоксисилан (**II**) получены в эфирной среде при добавлении к Mg смеси C_3H_5Cl и $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ (**III**). При соотношении C_3H_5MgCl и **III** 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 6 : 1 выхода **I** соответственно равны 27, 16, 13 и 8%, т. кип. 155°, $n^{20}D$ 1,4104, d^{20} 0,8629, выхода **II** — 13, 26, 31 и 45%, т. кип. 165°, $n^{20}D$ 1,4368, d^{20} 0,8350. Диметилаллилэтоксисилан (**IV**) получен аналогично из C_3H_5MgCl и $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$. При соотношении последних 1 : 1, 2 : 1 и 4 : 1 выход **III** соответственно составляет 15,21 и 35%, т. кип. 121°, $n^{20}D$ 1,4094, d^{20} 0,8065. При хранении в обычных условиях **I**, **II** и **IV** не полимеризуются. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 43216. Г. Моцарев

23074. Новые кремнийорганические соединения: силикоаминокислоты и эфиры силазанкарбоновых кислот. Биркофер, Риттер (Neue Silicium-organische Verbindungen: Silicoaminosäuren und Silazan-carbonsäureester. Birkofer L., Ritter A.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 14, 461—462 (нем.)

Взаимодействием алкилгалоидосиланов с Na-ацетаминомалоновым эфиром с последующим омылением и декарбоксилированием синтезированы аминокислоты с C — Si-связью. Из $(CH_3)_3SiCH_2J$ получена $(CH_3)_3SiCH_2CH(NH_2)COOH$, т. пл. 240° (разл.), из $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2CH_2J$ — $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2CH_2CH(NH_2)COOH$, т. пл. 263°, обладающие свойствами обычных аминокислот. Эфиры силазанкарбоновых к-т RRRSiN(CHR) COOR, очень легко гидролизующиеся, получены взаимодействием $(CH_3)_3SiCl$ с эфирами аминокислот. Синтезированы $(CH_3)_3SiNHCH_2COOC_2H_5$, т. кип. 66—70°/12 *мм*, DL-$(CH_3)_3SiNHCH(C_3H_7)COOC_2H_5$, т. кип. 81—82°/19 *мм*, L-$(CH_3)_3SiNHCH[CH_2CH(CH_3)_2]COOC_2H_5$, т. кип. 107—112°/12 *мм*, $(CH_3)_3SiNHCH_2CH_2COOC_2H_5$, т. кип. 96—100/°14 *мм* и DL-$(CH_3)_3SiNHCH(CH_3)CH_2COOC_2H_5$, т. кип. 90—95°/20 *мм*. Г. Моцарев

23075. Реакция аллилкремниевых соединений. Бейли, Пайнс (Reactions of allylic silicon compounds. Bailey D. L., Pines A. N.), Industr. and Engng. Chem., 1954, **46**, № 11, 2363—2367 (англ.)

При дегидрохлорировании α, β- или γ-хлорпропилтрихлорсилана (**I**) действием $AlCl_3$ образуется смесь $CH_2{=}CHCH_2SiCl_3$ (**II**) (выход до 15—18%, т. кип. 116—118°, d^{25} 1,215, $n^{20}D$ 1,4449) и $CH_3CH{=}CHSiCl_3$ (**III**) (выход до ~50%, т. кип. 126,5°, d^{25} 1,214, $n^{20}D$ 1,4513). Для уменьшения роли побочных процессов применяют 0,2—0,3 моля $AlCl_3$ на 1 моль **I** и ведут р-цию при <165°/100—350 *мм* или в $C_4H_9SiCl_3$, как р-рителе. Строение **III** подтверждено хлорированием в $CH_3CHClCHClSiCl_3$ (т. кип. 84,5—86,5°/17*мм*, d^{25} 1,45) с дальнейшим омылением последнего в $CH_3CH{=}CHCl$. Аналогично подтверждено строение $CH_3CH{=}CHCH_2SiCl_3$ (**IV**) (из бутадиена и $SiHCl_3$ в присутствии Pt/C при 160°, т. кип. 143°, d^{25} 1,19, $n^{20}D$ 1,4548; побочно образуется *бис*-(трихлорсилил)-бутан, т. кип. 250°, d^{20} 1,37, $n^{20}D$ 1,4776) получением $CH_3CHClCH{=}CH_2$ (т. кип. 63—64°, d^{28} 0,892, $n^{20}D$ 1,4151) после действия Cl_2 и омыления промежуточно образующегося $CH_3CHClCHClCH_2SiCl_3$, т. кип. 76—77°/5 *мм*, d^{28} 1,41. Хлорированием **II** получен $ClCH_2CHClCH_2SiCl_3$, т. кип. 36°/0,15 *мм*, d^{25} 1,47. При нагревании **II** 10 мин. с водой частично расщепляется связь C—Si и выделяется пропилен (**V**), в конц. р-ре $NaHCO_3$ и в присутствии пиридина **V** не выделяется, в конц. р-ре NaOH **V** образуется количественно, из **III** даже в конц. р-ре NaOH **V** не выделяется. Из **II** и абс. спирта в пентане с добавкой хинолина (**VI**) получен $CH_2{=}CHCH_2Si(OC_2H_5)_3$ (**VII**) (выход 78%, т. кип. 175—176°, d^{25} 0,90, $n^{25}D$ 1,4050), в отсутствие агента, связывающего HCl, образуется $ClSi(OC_2H_5)_3$, $Si(OC_2H_5)_4$ (**VIII**) и **V**. При р-ции **III** или **IV** со спиртом нет необходимости в добавке **VI**, выход $CH_3CH{=}CHSi(OC_2H_5)_3$ 80%, т. кип. 177—179°, d^{25} 0,90; выход $CH_3CH{=}CHCH_2Si(OC_2H_5)_3$ (**IX**) 75,5%, т. кип. 193—195°, d^{25} 0,89. В присутствии C_2H_5ONa наблюдается диспропорционирование **IX** с образованием **VIII** и $(CH_3CH{=}CHCH_2)_2Si(OC_2H_5)_2$, т. кип. 217—221°, d^{15} 0,87; аналогично реагирует **VII**. Приведены ИК-спектры **II** и **III**.

Я. Комиссаров

23076. Синтез и превращения кремнеорганических роданидов и меркаптанов. Миронов В. Ф., Погонкина Н. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 6, 707—712

Взаимодействием $R_3Si(CH_2)_nCl$ (где $n = 1$, 3) и $R_2Si(CH_2Cl)_2$ с NaSCN, KSCN или NH_4SCN получены роданиды типа $R_3Si(CH_2)nSCN$ (**I**) и $R_2Si(CH_2SCN)_2$ (**II**). Р-цию проводили с избытком роданида в спирте (**III**) или ацетоне (**IV**) с последующими фильтрованием, отгонкой р-рителя и выделением органич. части растворением остатка в воде. 96%-ный **III** является лучшей средой, чем **IV**; применение KSCN и NaSCN дает более высокие выходы. При действии NH_4SCN на $(CH_3)_3SiCH_2J$ в ацетоне $(CH_3)_3SiCH_2SCN$ (**V**) образуется с выходом 80%, тогда как из $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ **V** получен с выходом 50%. Скорость образования α-кремнеродинидов резко снижается при увеличении R. Образование $(CH_3)_3SiCH(SCN)CH_3$ (**VI**) еще более затруднено. При р-ции **I** с *н*-C_3H_7MgBr в обычных условиях образуется смесь $R_3Si(CH_2)nSH$ и $R_3Si(CH_2)SC_3H_7$, что доказывает тиоцианатное строение **I**. Р-ция $(CH_3)_2Si(CH_2SCN)_2$ (**VII**) с C_3H_7MgBr прошла очевидно с образованием $(CH_3)_2Si(CH_2SH)CH_2SC_3H_7$ и $(CH_3)_2Si(CH_2SC_3H_7)_2$, так как цианэтилирование реакционной смеси в присутствии CH_3ONa привело к $C_3H_7SCH_2Si(CH_3)_2CH_2SCH_2CH_2CN$ (**VIII**). Показано, что α- и γ-кремнемеркаптаны более энергично, чем кремнеспирты и амины, присоединяются к $CH_2{=}CHCN$ в присутствии CH_3ONa. Ниже приведены в-во, реакционная среда, время р-ции в час., выход в %, т. кип. °С/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}: **V**, **III**, 10, 84, 198,5/750, 1,4682, 0,9476; $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2SCN$, **III**, 35, 88,5, 72,5/5, 1,4778, 0,9489; $(н\text{-}C_3H_7)_2\cdot CH_3SiCH_2SCN$, **IV**, 70, 60, 84—86/2, 1,4760, 0,9289; $(н\text{-}C_3H_7)_3SiCH_2SCN$, **IV**, 45, 11,6, 120/2, 1,4781, 0,9247; $(н\text{-}C_4H_9)_2CH_3SiCH_2SCN$, **IV**, 105, 65,6, 106,5/2, 1,4755, 0,9174; $(C_6H_5)_2CH_3SiCH_2SCN$, **III**, 26, 59,5, 172/2, 1,5987, 1,1204; **VI**, **IV**, 137, 9,3, 123/5, 1,4702, 0,9380; **VII**, **III**, 11, 79, 142,5/2, 1,5361, 1,1513; $((CH_3)_2SiCH_2SCN)_2O$, **IV**, 52,5, 148/2, 1,4942, 1,0949; $(CH_3)_3Si(CH_2)_3SCN$, **III**, 52, 71,5, 66,8/1, 1,4685, 0,9278; $ClCH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2SCN$, **IV**, 35, 38,4, 105/1,5,

1,4691, 1,0727; $(CH_3)_3Si(CH_2)_3SC_3H_7$, —, —, 36,4, 90/11, 1,4557, 0,8518; $(CH_3)_3SiCH_2SH$, —, —, 71,5, 116,9/746, 1,4500, 0,8516; $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2SH$, —, —, 72,5, 171,1/735, 1,4658, 0,8751; $(C_3H_7)_2CH_3SiCH_2SH$, —, —, 68, 43/2, 1,4642, 0,8689; $(C_4H_9)_2CH_3SiCH_2SH$, —, —, 87, 68/1, 1,4640, 0,8658; $(CH_3)_3Si(CH_2)_3SH$, —, —, 39, 164,2/751, 1,4539, 0,8491; $(CH_3)_3SiCH_2S(CH_2)_2CN$, —, —, 88,5, 250/748, 1,4768, 0,9420; $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2S(CH_2)_2CN$, —, —, 79,5, 100,5/2, 1,4836, 0,9443; $(C_3H_7)_2CH_3SiCH_2S(CH_2)_2CN$, —, —, 70,5, 124—125/2, 1,4800, 0,9301; $(C_4H_9)_2CH_3SiCH_2S(CH_2)_2CN$, —, —, 72, 147/2, 1,4795, 0,9172; $(CH_3)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_2CN$, —, —, 71, 108,5/1, 1,4770, 0,9287; **VIII**, —, —, 59, 143/2, 1,5110, 1,0059. Ф. В.

23077. **Присоединение CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ к хлористому винилу, хлористому перфторвинилу и тетрафторэтилену. Пономаренко В. А., Соколов Б. А., Петров А. Д.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 5, 628—630

Изучены р-ции присоединения метил-(**I**) и этилдихлорсиланов (**II**) к $CH_2{=}CHCl$ (**III**), $CF_2{=}CFCl$ (**IV**) и $CF_2{=}CF_2$ (**V**) при 150—160° и давл. 25—30 *ат* в присутствии Pt/C. Присоединение **I** и **II** к **IV**, в отличие от хлористого аллила (**VI**), протекает значительно труднее. Из 115 *г* **I**, 110 *г* **IV** и 0,3 *г* Pt/C (15 час.) получен $CH_3Si(Cl)_2CF(Cl)CF_2H$, выход 23%, т. кип. 124,5°/734 *мм*, $n^{20}D$ 1,4000, d_4^{20} 1,4211. При взаимодействии 130 *г* **II** с 170 *г* **IV** в присутствии 0,3 *г* Pt/C (15 час.) из продуктов р-ции выделен $C_2H_5Si(Cl)_2CF(Cl)CF_2H$, выход 23%, т. кип. 154°/754 *мм*, $n^{20}D$ 1,4120, d_4^{20} 1,4170. Побочным продуктом этих р-ций является димер **IV**. Таким же путем осуществлено присоединение **I** и **II** к **III** с образованием соответствующих α-хлорэтилсиланхлоридов. В отличие от р-ций **I** и **II** с **VI** в случае **III** остаток $RSiCl_2$ присоединяется к наименее гидрогенизированному атому С. Из 102 *г* **I**, 108 *г* **III** и 0,5 *г* Pt/C (6 час.) получен $CH_3Si(Sl)_2CH(Cl)CH_3$, выход 7%, т. кип. 134°/741 *мм*, $n^{20}D$ 1,4490, d_4^{20} 1,2170. При взаимодействии 130 *г* **II** с 117 *г* **III** в присутствии 0,4 *г* Pt/C (14 час.) из продуктов р-ции выделен $C_2H_5Si(Cl)_2CH(Cl)CH_3$, выход 13%, т. кип. 161°/730 *мм*, $n^{20}D$ 1,4575, d_4^{20} 1,1970. В аналогичных условиях протекает присоединение **I** и **II** к **V**, получены $CH_3Si(Cl)_2CF_2CF_2H$, выход 15%, т. кип. 95,2°/753 *мм*, $n^{20}D$ 1,3689, d_4^{20} 1,3879, и $C_2H_5Si(Cl)_2CF_2CF_2H$, выход 20%, т. кип. 119,7°/748 *мм*, $n^{20}D$ 1,3819, d_4^{20} 1,3527.

Г. Моцарев

23078. **Прямой синтез алкилполисиланхлоридов. Петров А. Д., Садыхзаде С. И., Чернышев Е. А., Миронов В. Ф.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 5, 1248—1254

Пропускание хлоралкилсиланхлоридов (**I**) через трубку длиной 60 *см* над сплавом Si/Cu (80 : 20) при 300—370° со скоростью 20—25 *мл/час* ведет к сложной смеси продуктов. Наряду с р-цией **I** с Si проходит расщепление связи Si—C, пиролиз с выделением H_2, восстановление **I** и отщепление HCl. Так, из реакционной массы, полученной пропусканием $Cl_3SiCHClCH_3$ (**II**) над Si/Cu при 360—370°, выделены следующие продукты (даны ф-ла и содержание в % в смеси): $SiCl_4$, 3,3; $Cl_3SiC_2H_5$ + Cl_3Si CH = CH_2, 28,3; **II**, 5,0; $Cl_3SiCH(CH_3)SiCl_2H$ (**III**), 5; $Cl_3SiCH(CH_3)SiCl_3$ (**IV**), 25; $[Cl_3SiCH(CH_3)]_2$ (**V**), 8,3; $[Cl_3SiCH(CH_3)]_2SiCl_2$ (**VI**), 6,6. На основании отсутствия в продуктах р-ции Si/Cu с Cl_3SiCH_2Cl (**VII**), $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ (**VIII**) или $Cl_3SiCHCl_2$ (**IX**) соединений, получаемых при прямом синтезе с CH_2Cl_2, $ClCH_2CH_2Cl$, $CHCl_3$ или CCl_4, авторы полагают, что последний не идет через промежуточное образование соответственно **VII**, **VIII**, **IX**, $(SiCl_3)_2CHCl$ (**X**) и $(Cl_3Si)_2CCl_2$ (**XI**). В процессе работы получены впервые (перечисляются исходное в-во, синтезированное соединение, его выход в % на конденсат, т. кип. °С/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}): **II**, **IV**, 25, 197—197,3/730, 1,4842, 1,5121; **II**, **III**, 5, 180,4—181/730, 1,4780, 1,4373; $CH_3SiCl_2CHCl_2$ (**XII**), $CH_3SiCH_2CH_2SiCl_3$, 10,5, 183,5—184,5/746, 1,4692, 1,4107; **II**, **V**, 8,3, 237—239/736, 1,4910, 1,4332; **II**, **VI**, 6,6, 272/5—275/736, 1,4990, 1,4736; **VII**, $(Cl_3SiCH_2)_2SiCl_2$, 8,5, 157—158/6, 1,4970, 1,5423; $CH_3SiCl_2CH_2Cl$, $(CH_3SiCl_2CH_2)_2SiCl_2$, 16,7, 123—124/3, 1,4905, 1,3782; **VIII**, $(Cl_3SiCH_2CH_2)_2SiCl_2$, 10, 154,5—156/4,5, т. пл. 44—46°; **X**, $CH(SiCl_3)_3$, 29,8, 108—109/3, т. пл. 57°; **XII**, $CH_3SiCl_2CH(SiCl_3)_2$, 14, 124—125/10, т. пл. 49—50°; **X**, $[(Cl_3Si)_2CH]_2$, 10,4, 139—140/3, 1,5212, 1,6929; **XI**, $(Cl_3Si)_2C{=}C(SiCl_3)_2$ (?) 11,4, 206—208/15, т. пл. 55—59°.

Ф. Величко

23079. **Прямой синтез силанхлоридов из дихлоридов винилаллильного типа. Петров А. Д., Садыхзаде С. И., Сметанкина Н. П., Егоров Ю. П.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 5, 1255—1258

1,3-дихлорпропен-1 (**I**) в отличие от 1,3-дихлорбутена-2, при 270—280° не реагирует с Si/Cu. При 380° р-ция идет с образованием аллилтрихлорсилана (**II**) (т. кип. 114,5—115°/743 *мм*, $n^{20}D$ 1,4460, d_4^{20} 1,2011) и пропенилтрихлорсилана (**III**) (т. кип. 124—126°/747 *мм*, $n^{20}D$ 1,4490, d_4^{20} 1,2154). Взаимодействие 2,3-дихлорпропена-1 (**IV**) с Si/Cu при 275—290° приводит к сложной смеси, в которой найдены, **II**, изопропенилтрихлорсилан, β-хлораллилтрихлорсилан (**V**), 2-дихлорсилил-3-трихлорсилилпропен-1 (**VI**) (т. кип. 197°/745 *мм*, $n^{20}D$ 1,4846, d^{20}_{49} 1, 1,3901) и 2,3-дитрихлорсилилпропен-1 (**VII**) (т. кип. 211,2°/745 *мм*, $n^{20}D$ 1,4971, d_4^{20} 1,4659). **II**, **III**, **V**, **VI** и **VII** были прометилированы. Ниже даны полученное в-во, его т. кип. °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: $(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2$, 83,3/752, 1,4068, 0,7188, $(CH_3)_3SiCH{=}CHCH_3$, 86,2—86,5/757, 1,4065, 0,7162 $(CH_3)_3SiCH_2CCl{=}CH_2$, 128,8/743, $n^{21,3}D$ 1,4391, $d_4^{21,3}$ 0,8909, $(CH_3)_3SiCH_2C(SiH(CH_3)_2) = CH_2$ 157/760, 1,4369, 0,7829; $(CH_3)_3SiCH_2C(Si(CH_3)_3) = CH_2$ 166,8/749, 1,4331, 0,7929. На основании данных работы авторы считают **IV** более реакционноспособным, чем **I**. Приведены данные по спектру комб. расс. полученных соединений.

Ф. Величко

23080. **Конденсация алкилхлорсиланов с диоксибензолами. III. Радосавлевич, Ячович, Драгоевич** (Кондензациjе алкилхлорсилана са двовалентним фенолима. III. Радосављевић Слободан Д., Іаћовић Михайло С., Драгоjевић Милосав Д.), Гласник Хем. друштва, 1956, **21**, № 1, 47—50 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Конденсацией моно- и ди-Na-солей резорцина, полученных нагреванием резорцина с C_2H_5ONa в эфире, с R_3SiCl синтезированы (кипячение, 3 часа) соединения общей ф-лы *м*-$R_3SiOC_6H_4OSiR'_3$ (**I**); далее приведены кол-ва Na, резорцина и R_3SiCl в молях, R, R′, выход **I** в % и т. кип. в °С/*мм*: 0,2, 0,1, 0,2, R=R′=CH_3, 81,5, 239/760 и 117—119°/15; 0,2, 0,1, 0,2, R=R′=C_2H_5, 60,5, 294/760 и 163—168°/15; 0,1, 0,1, 0,1, H, CH_3, —, 244/760; 0,1, 0,1, 0,1 H, C_2H_5,—, 286/760 (в 2 последних случаях из полученных при разгонке фракций 130—150°/17 *мм* и 160—170°/17 *мм* соответственно извлекают эфиром). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 39608.

Т. Амбруш

23081. **Реакция триалкилсиланов с йодом и йодистым водородом. Воронков М. Г., Худобин Ю. И.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 7, 805—810

R_3SiH (**I**) гладко реагируют с J_2 в р-рителях и без них с выделением H_2 (а не HJ, как считалось ранее) и образованием R_3SiJ (**II**) высокой степени чистоты. Образующийся в первой фазе р-ции HJ реагирует со второй молекулой **I**, что подтверждено действием HJ на **I**. В присутствии AlJ_3 скорость р-ции повышается на 20—30%, в CCl_4 образуется смесь **II** и R_3SiCl. Скорость р-ций **I** с J_2 и HJ понижается с увеличением длины или разветвленности R. С HBr и HCl **I** не реа-

гирует. С Br_2 образуются R_3SiBr и HBr. Исходные I получены р-цией Cl_3SiH с RMgX. Для получения II к 0,1 моля I в 50 *мл* петр. эфира прибавляют понемногу 0,125 моля J_2, нагревают при 30—40° до прекращения выделения H_2, отгоняют р-ритель и выделяют II. При взаимодействии $(C_3H_7)_3SiH$ с J_2 в CCl_4 с добавкой 0,05 *г* Al-порошка получено 2,1 *г* $(C_3H_7)_3SiCl$ и 13 *г* $(C_3H_7)_3SiJ$. Пропусканием сухого HJ в 0,18 моля кипящего $(C_2H_5)_3SiH$ (Ia) синтезирован $(C_2H_5)_3SiJ$ с выходом 78,2%. Аналогично получен $(изо\text{-}C_5H_{11})_3SiJ$, выход 91%. При взаимодействии эквимолярных кол-в Ia и Br_2 при 0° в CCl_4 получен $(C_2H_5)_3SiBr$, выход 90%, т. кип. 166,3°, d_4^{20} 1,1454, $n^{20}D$ 1,4573. Ниже приведены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, d_4^{20}, $n^{20}D$, последовательно для I и синтезированных из них II: C_2H_5,—, 108, 2/760, 0,7310, 1,4120, 91, 191,2/760, 1,351, 1,4949; C_3H_7,—, 173, 2/760, 0,7598, 1,4278, 91, 237,8/760, 1,229, 1,4880; C_4H_9, —, 89/5, 0,7794, 1,4380, 91, 119, 3—119,7/2,5, —, —; *изо*-C_5H_{11}, —, 94,4/1, 1,7846, 1,4407, 94, 140—140,5/2,5, 1,117, 1,4842; C_6H_{13}, —, 160,5—161,0/5, 0,7992, 1,4480, 90, 185—186/3, 1,086, 1,4810, 110. Ф. Величко

23082. **О диэтиловых эфирах триметилсилилметилгалоидмалоновых кислот. Эберсон** (On diethyl trimethylsilylmethylhalogenomalonates. Eberson Lennart), Acta, chem. scand., 1956, **10**, № 4, 633—637 (англ.)

У $(CH_3)_3SiCH_2CX(COOC_2H_5)_2$ (I), где X = Cl (Ia) или Br (Iб), склонность к *β*-элиминированию выражена слабее, чем у *β*-галоидозамещ. моноалкилсиланов, что связано, по-видимому, с устойчивостью промежуточно образующегося иона $(CH_3)_3SiCHC^-(COOC_2H_5)_2$. К 0,1 моля I (X = H) прибавляют несколько *мл* SO_2Cl_2, нагревают смесь до 60°, прибавляют по каплям SO_2Cl_2 (общее кол-во 13,5 *г*), нагревают при 70—80° 2 часа, удаляют избыток SO_2Cl_2, получено 0,062 моля Ia, т. кип. 131—133°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4463, d_4^{20} 1,0553. Аналогично к I (X = H) при 40° прибавляют Br_2 и без нагревания после обычной обработки получают Iб, выход 76%, т. кип. 118—120°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4597, d_4^{20} 1,2033, не реагирует с водн. р-ром KOH. Р-р 0,12 моля KOH и 0,02 моля Iб в 3 *мл* воды и 10 *мл* спирта осторожно нагревают до начала бурной р-ции, затем нагревают 3 часа, после подкисления HCl экстрагируют эфиром гексаметилдиоксан, выход 12%. К 0,02 моля натрмалонового эфира в абс. спирте прибавляют осторожно 0,02 моля Iб, кипятят смесь 1 час, получают 0,012 моля I (X = H) 0,0057 моля $(C_2H_5OOC)_2C{=}{=}C(COOC_2H_5)_2$. При взаимодействии Iб с Br_2 образуется $(CH_3)_3SiBr$ (II), выход 81% и $BrCH_2CBr(COOC_2H_5)_2$, выход 80%, т. кип. 125—126°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4838, d_4^{20} 1,6268. При нагревании до 190° Iб разлагается на II и $CH_2{=}C(COOC_2H_5)_2$. Ф. Величко

23083. **О взаимодействии трифенилфторсилана и трифенилхлорметана с дифениламином в присутствии лития. Чугунов В. С.**, Ж общ. химии, 1956, **26**, № 9, 2474—2475

Трифенил-(дифениламино)-силан (I) получен кипячением (6 час.) смеси 11,2 *г* $(C_6H_5)_3SiF$ (II), 7,5 *г* $(C_6H_5)_2NH$ (III) и 1,4 *г* Li в 50 *мл* толуола в H_2, выход 20%, т. пл. 224—225°. В аналогичных условиях из 1,4 *г* $(C_6H_5)_3CCl$, 9 *г* III и 1,4 *г* Li образуется трифенил-(дифениламино)-метан (IV), выход 45%, т. пл. 249—250° (из толуола). При гидролизе I в спирте, содержащем HCl (к-ту), образуется III и $(C_6H_5)_3SiOH$; IV в этих условиях не изменяется. В отличие от II алкилхлорсиланы легко образуют с III неустойчивые кремнийорганич. комплексные соединения. При смешивании 10,8 *г* $(C_4H_9)_3SiCl$ с 10 *г* III в 50 *мл* $C_6H_5CH_3$ при ~20° выделяются кристаллы $(C_4H_9)_3SiCl \cdot HN(C6H_5)_2$, выход 18,4 *г*, т. пл. 172—175° (разл.). Из 5,4 *г* $(C_4H_9)_2SiCl_2$ и 10,6 *г* III в 30 *мл* толуола получен $(C_4H_9)_2SiCl_2 \cdot 2HN(C_6H_5)_2$, т. пл. 160—164° (разл.) Г. М.

23084. **Синтез *п*-ментена-1-(7) через кремнийорганические соединения. Френне, Кала** (Synthèse du *p*-menthène-Δ-1-(7) par l'intermédiaire de derivés organo-siliciques. Frainnet Émile, Calas Raymond), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 2, 203—204 (франц.)

п-Ментен-1-(7) (I) получен β-пинена (II) следующим путем: II в присутствии перекиси или при облучении ртутной лампой присоединяет трихлорсилан с образованием в-ва (III), выход 80%, которое при действии CH_3MgBr почти количественно переходит в (IV), $[\alpha]_{5893}^{18}$ —81,7°, при действии избытка CH_3COOH

$(CH_3)_2CH$—⟨цикл⟩—CH_2SiR_3

III R = Cl IV R = CH_3

IV превращается в I, $n^{20}D$ 1,4580, d_4^{20} 0,819. Строение I подтверждено образованием *п*-изопропилциклогексанона при озонолизе, а также спектром комб. расс. В. Черкаев

23085. **Современные достижения в исследовании органических соединений олова. Керк, Лёйтен** (Développements récents dans la recherche des composés organiques de l'étain. Van der Kerk G. J. M., Luijten J. G. A.), Ind. chim. belge, 1956, **21**, № 6, 567—578 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Обзор исследований, проведенных с 1947 года в области новых методов синтеза, биоцидных свойств и практич. применения органич. соединений Sn. Библ. 19 назв. Ф. Величко

23086. **О реакции присоединения триалкилфосфитов к некоторым непредельным кислотам. Камай Гильм, Кухтин В. А.** Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 1, 91—93

$P(OR)_3$ легко присоединяются к акриловой (I) и метакриловой к-там (II) с образованием $(RO)_2P({=}O)CH_2CHR'COOR$ (III—IV) (III, R = H, из I, IV, R = CH_3, из II). Образование III—IV объясняется перегруппировкой типа арбузовской с изомеризацией промежуточного $(RO)_2P({=}O)CH_2CR'{=}C(OR)OH$ в III—IV. Получены следующие в-ва (указаны т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$ и d_0^{20}): III (R = C_2H_5), 123—124/3, 1,4310, 1,0941; III (R = C_4H_9), 147—149/4, 1,4382, 1,0024; IV (R = C_2H_5), 123—125/5, 1,4335, 1,0761; IV (R = C_4H_9), 153—155/3, 1,4390, 1,0019; IV (R = *изо*-C_4H_9), 155—157/5, 1,4375, 0,9911. А. Бочков

23087. **Синтез и свойства некоторых эфиров хлоралкилфосфиновых и хлоралкилдитиофосфиновых кислот. Шепелева Е. С., Санин П. И.**, Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 3, 555—557

Исследованы в качестве добавок к смазочным маслам $ClCH_2PO(OR)_2$ (I), $ClCH_2CH_2PO(OR)$ (II), $ClCH_2PO(SR)_2$ (III) и $ClCH_2CH_2PO(SC_4H_9)_2$ (IV). Добавка 1,3—1,8% I—III в 1,5—2 раза увеличивает крит. нагрузку, выдерживаемую маслом, без существенного увеличения износа. I и II получены взаимодействием дихлорангидридов к-т и спиртов (перечисляются в-во, R, выход в %, т. кип., °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}), I, *изо*-C_3H_7, 74, 73—74/2, 1,4340, 1,1175; I, C_4H_9, 64, 112—113/2, 1,4420, 1,0832; I, *изо*-C_5H_{11}, 79, 129—130/2, 1,4440, 1,0480; I, $CH_2CH{=}CH_2$, 60, 122—123/8, 1,4700, 1,1896; II, C_4H_9, 51, 133—134/3, 1,4430, 1,0640; II, *изо*-C_5H_{11}, 54, 139—140/2, 1,4430, 1,0344. Для получения III—IV в типичном опыте к 2,3 *г* Na в 50—70 *мл* эфира прибавляют по каплям 0,1 моля C_4H_9SH, к полученному меркаптиду добавляют при 0° эфир. р-р 0,5 моля $ClCH_2POCl_2$, через 4 часа (~20°) обрабатывают водой; из эфир. р-ра получен III (R = C_4H_9). Ниже приведены полученное в-во, выход в %, т. кип. в °C/ *мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}: III (R = C_4H_9), 66, 153—154/3, 1,5300, 1,4111; III (R = *изо*-C_5H_{11}), 47, 157—158/2, 1,5230, 1,0960; IV, 40, 168—170/2, 1,5230, 1,1185. Л. Видавский

23088. Разделение О-этилового эфира этилтиофосфиновой кислоты. Арон, Миллер (The resolution of *o*-ethyl ethylphosphonothiolic acid. Aaron Herbert S., Miller Jacob I.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3538 (англ.)

Выделены оптически активные формы $C_2H_5P(OC_2H_5)(=O)SH$ (**I**), связанные с асимметрич. атомом фосфора и сохранением тетраэдрич. конфигурации аниона, в виде солей с $(C_6H_{11})_2NH$ (**II**). Фракционной кристаллизацией соли **I** с хинином (**III**) из ацетона-эфира получают моногидрат диастереоизомерной соли **I** с **III** (**Ia**), т. пл. 151—153°, $[\alpha]^{26}D$ — 96,6 ± 0,8° (*c* 1,130 ацетон). После высушивания 3 часа над P_2O_5 при 100° получена безводн. соль, т. пл. 158—160°, $[\alpha]^{33}D$ — 97,6±0,6° (*c* 1,096, ацетон). Выделена и другая более растворимая безводн. диастереоизомерная соль **I** с **III** (**Iб**), т. пл. 166—168°, $[\alpha]^{25}D$ — 81,7 ± 0,6° (*c* 0,9868, ацетон). Из **Ia** получают Na-соль **I** в водн. CH_3OH, которую действием HCl (к-ты) переводят в **I**, экстрагируют эфиром и переводят в соль **I** и **II**, т. пл. 159—160,5°, $[\alpha]^{25}D$ — 7,11 ± 0,23°, (*c* 2,150, CH_3OH). Из **Iб** получают другую соль **I** и **II**, т. пл. 158—160°, $[\alpha]^{25}D$ + 6,85 ± 0,25° (*c* 3,230, CH_3OH). Рацемат **I** и **II**, т. пл. 166—168°.
В. Гиляров

23089. Фосфорорганические производные этиленимина. Сообщение I. Взаимодействие этиленимина с хлорангидридами диалкилфосфорных кислот. Гречкин Н. П., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 5, 538—543

Р-цией $(RO)_2POCl$ (**I**) с этиленимином (**II**) получены амиды общей ф-лы $(RO)_2P(O)NCH_2CH_2$ (**III**) (перечисляются R, выход в %, т. кип. °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: CH_3, 73,5, 99,5—100/10, 1,4375, 1,2212; C_2H_5, 82, 108,5/9,5, 1,4362, 1,1148; *н*-C_3H_7, 76, 127—128/10, 1,4382, 1,0584; *изо*-C_3H_7, 74, 112—113/12, 1,4310, 1,0439; *н*-C_4H_9, 87,5, 146—147/11, 1,4407, 1,0260; *изо*-C_4H_9, 83, 135,5—136/10,5, 1,4367, 1,0174; *изо*-C_5H_{11}, 81, 155,5—156,5/10,5, 1,4415, 1,0004. Из $(C_2H_5O)_2PCl$ аналогично получен $(C_2H_5O)_2PNCH_2CH_2$, выход 63,5%, т. кип. 57,5—58,5°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4458, d_4^{20} 1,0070. **II** ($R = C_2H_5$) с $(C_2H_5)_2NH$ и C_6H_5SH дает соответственно $(C_2H_5O)_2P(O)NHC_2H_4N(C_2H_5)_2$ (**IV**) и $(C_2H_5O)_2P(O)NHC_2H_4SC_6H_5$ (**V**). Эквимолярные кол-ва **I** и **II** дают $(RO)_2P(O)NHC_2H_4Cl$ (**VI**) (перечисляются R, выход в %, , т. кип. °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, 79,5, 114—115/1,5, 1,4537, 1,2960; C_2H_5, 65, 148/5, 1,4473, 1,1865; *н*-C_3H_7, 72,5, 123—124/0,7, 1,4478, 1,1297; *изо*-C_3H_7, 73, 104—106/1,0, 1,4404, 1,1090; *н*-C_4H_9, 74,5, 148,5—150/1,7, 1,4499, 1,0847; *изо*-C_4H_9, 62, 136,5—138/1,7, 1,4458, 1,0761; *изо*-C_5H_{11}, 60,5, 152—153,5, 5/1,4. Р-р 0,157 моля **I** ($R =$ *н*-C_3H_7) в 50 *мл* сухого C_6H_6 добавляют по каплям к р-ру 0,157 моля **II** и 0,157 моля $(C_2H_5)_3N$ в C_6H_6 (40 мин., —5 + 5°), далее смесь размешивают 1,5—2 часа при т-ре ~20° и 1 час при 40—50° (сильное перемешивание). Для получения **IV** 5,3 *г* **III** ($R = C_2H_5$) нагревают с 21,5 *г* $(C_2H_5)_2NH$ и 0,1 *г* NH_4Cl (запаянная трубка, 80—85°, 28,5 часа), выход 65,7%, т. кип. 104—105°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4439 d_4^{20} 1,0157. **IV** с избытком C_2H_5Br дает $(C_2H_5O_2)P(O)$-$NHC_2H_4N(C_2H_5)_3(Br)$, выход 98%, т. пл. 135—137° (из C_2H_5Br). Из 10 *г* **III** ($R = C_2H_5$) и 6,15 *г* C_6H_5SH в 50 *мл* CCl_4 (7 час., т-ра 20°, 1 час при 50° и 7 час., 80—85°) получают **V**, выход 62%, т. кип. 195—198°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5288, d_4^{20} 1,1655. Для получения **VI** р-р **II** в $CHCl_3$ добавляют к р-ру **I** в $CHCl_3$ при —15°, далее смесь оставляют 1 час при 0° и 12 час. при 20°. Реакционная способность NCH_2CH_2-кольца уменьшается в **III** (**III** не реагирует с C_6H_5OH, альдегидами и кетонами).
В. Гиляров

23090. Синтез и стереохимия некоторых соединений 3-валентного мышьяка. Кэмпбелл, Поллер (The synthesis and stereochemistry of some tervalent arsenic compounds. Campbell I. G. M., Poller R. C.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1195—1203 (англ.)

Описано несколько вариантов синтеза замещ. 9-арсафлуоренов (**I**) и их расщепление на оптически активные формы (РОА). Обсуждается вопрос о плоскостной конфигурации **I**, о стойкой пирамидальной конфигурации связей с As в **I**. 9-арсафлуореновая к-та, т. пл. 318—322° (ср. РЖХим,1954, 25273) восстановлена в 9-хлор-**I** (**Ia**), выход 70%, т. пл. 161—162°. Взвесь **Ia** в эфире медленно прибавляют к р-ру *n*-$CH_3C_6H_4MgBr$ (**II**) в эфире, смесь нагревают 15 мин., выделен 9-*n*-толил-**I** (**Iб**), выход 70%, т. пл. 130,5—131,5° (из сп.); комплекс с $HgCl_2$ (3 моля **Iб**: 2 моля $HgCl_2$), т. пл. 219—222°. Смесь **Iб**, $KMnO_4$ и NaOH в воде нагревают ~ 105 мин., получена окись 9-*n*-карбоксифенил-**I** (т. пл. 315—318°), восстановленная SO_2 в 9-*n*-карбоксифенил-**I** (**Iв**), т. пл. 268—271° (из сп.). 9-*n*-карбоксифенил-2-метокси-**I** (**Iг**) синтезирована по следующим вариантам: А. К диазотированному 2-амино-4′-метоксидефенилу (**III**) (30 *г*) прибавляют р-р 33 *г* Na_3AsO_3, 18,3 *г* Na_2CO_3 и 0,6 *г* $CuSO_4$ в 165 *мл* воды при 60°, подкислением фильтрата выделена *n*-$CH_3OC_6H_4C_6H_4AsO_3H_2$ (**IV**), выход 33%, т. пл. 209—222°; восстановлением **IV** при помощи SO_2 + + конц. HCl + $CHCl_3$ получен *n*-$CH_3OC_6H_4C_6H_4AsCl_2$ (**V**), т. пл. 63—67°. При нагревании 7,7 *г* **V** (200°, 2 часа) образуется 9-хлор-2-метокси-**I** (**Iд**), выход 60%, т. пл. 136—137° (из бзл.). Р-р 1 моля **Iд** в C_6H_6 и 4 моля **II** в эфире нагревают 2,5 часа, выделен неочищен. 2-метокси-9-*n*-толил-**I**, т. пл. 72—85°, из которого окислением щел. р-ром $KMnO_4$ с последующим восстановлением SO_2 получен **Iг**, т. пл. 223° (из сп.). Б. Диазораствор из **III** (в абс. спирте + HCl) прибавляют постепенно к *n*-$HOOCC_6H_4AsCl_2$ в спирте при 40—50° с добавлением Cu-бронзы, после гидролиза продукта р-ции и обычной обработки выделена *n*-карбоксифенил-2-4′-метоксидифенилиларсиновая к-та (**VI**), выход 41%, т. пл. 280—281° (разл., из сп.; испр.), восстановленная SO_2 + конц. HCl в хлорарсин (выход 55%, т. пл. 200—204°); при нагревании последнего (250°/14 *мм*, 1 час) получен возгон (4-метоксидифенил) и остаток, из которого спиртом извлечен **Iг**. В. К 5 *г* полифосфорной к-ты при 160° добавляют 1 *г* **VI**, образовавшуюся окись **Iг** восстанавливают SO_2 в **Iг**. Исходя из $C_6H_5AsCl_2$ (**VII**) и диазораствора из 2-амино-4′-нитродифенила (**VIII**) в щел. среде с последующей нейтр-цией 4 н. CH_3COOH получена 4′-нитро-2-дифенилилфениларсиновая к-та (**IX**), т. пл. 240—243° (из сп.); при этом в некоторых опытах образовалась ди-(4′-нитро-2-дифенилил)-арсиновая к-та, т. пл. 295—299° (разл.). Диазораствор из **VIII** (в абс. спирте + HCl) прибавляют по каплям к **VII** в спирте при 60° с добавкой Cu-бронзы и выделяют **IX**. Нагреванием **IX** с конц. H_2SO_4 (140—150°, 1 час) получена 9-окись 2-нитро-9-фенил-**I** (т. пл. 120° и потом 272—273°, из 50%-ной CH_3COOH) и после ее восстановления нагреванием 2 часа с $SnCl_2$, конц. HCl и спиртом выделен хлоргидрат 2-амино-9-фенил-**I** (**Ie**), т. пл. 220—224° (разл., из CCl_4); свободное основание (из (+)-тартрата); ацетильное производное, т. пл. 156—157°. При попытке РОА **Iв** получена соль с (—)-1-фенилэтиламином (**X**), т. пл. 208—210° (из сп.), $[\alpha]D$ — 9,5 ± 2°, и соль **Iв** с хинином, т. пл. 207—208°, $[\alpha]D$ — 86,8 ± 2°; выделить активный **Iв** не удалось. Из **Iг** и **X** в спирте получена соль, из которой дробной кристаллизацией и механич. отбором кристаллов выделена соль (+)-**Iг** — (—)-**X**, т. пл. 224°, $[\alpha]D$ + 110 ± 2° (*c* 0,216), и после повторения операций через **Iг** и (+)-**X** выделена соль (—)-**Iг** — (+)-**X**, $[\alpha]D$ — 116±2° (*c* 0,215); (—)-**Iг**, [ ]D — 160°

т. пл. 239—240°; (+)-**Iг**, $[\alpha]^{21}D + 161°$ (из сп.). Оптически активные формы **Iг** отличаются значительной оптич. стойкостью. Аналогично осуществлено РОА **Iе** при помощи (+)- и (—)-винной к-ты (**XI**). Выделены соли (+)-**Iе** — (+)-**XI**, т. пл. 159—161° (разл., из сп. и затем CH_3OH), $[\alpha]D + 194 \pm 2°$; (—)-**Iе**—(—)-**XI**, т. пл. 158—159° (разл., из CH_3OH и затем сп.), $[\alpha]D - 193 \pm 2°$, и основания (—)-**Iе**, т. пл. 37—47°, $[\alpha]^{25}D - 251 \pm 1°$; (+)-**Iе**, т. пл. 38—48°, $[\alpha]^{25}D + 255 \pm 1°$; ацетильное производное (—)- и (+)-**Iе**, т. пл. 187—189°, $[\alpha]^{20}D - 279{,}5°$ и $+278°$. (—)-**Iе** не рацемизируется в пиридине (6 дней, 20—22°) и в спирте или в $CHCl_3$-спирте (1 час, 111°). Я. Комиссаров

23091. Селеносемикарбазид и его производные. **Хюлс, Рансон** (La sélénosemicarbazide et ses dérivés. Huls R., Renson M.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 1—2, 209—210 (франц.)

Селеносемикарбазоны могут быть получены либо конденсацией карбонильного соединения с селеносемикарбазидом (**I**), либо обменной р-цией селеносемикарбазона ацетона (**II**) с соответствующими карбонильными соединениями. **I** получается при изомеризации селеноцианата гидразина (**III**) в присутствии масляного альдегида или гидролизом **II**. **I** получают при изомеризации **III** в водн. р-ре в присутствии ацетона. Получен ряд селеносемикарбазонов и изучены их УФ-спектры поглощения. Л. Казицына

23092. Селеносемикарбазид и его производные. II. Получение селеносемикарбазонов и фенил-4-селеносемикарбазонов. III. Быстрый метод определения селена в селеносемикарбазонах. Хюлс, Рансон (La sélénosemicarbazide et ses dérivés. II. Préparation de sélénosemicarbazones et phényl-4 sélénosemicarbazones. III. Mise au ponit d'une méthode rapide de dosage du sélénium dans les sélénosemicarbazones. Huls R., Renson M.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 7-8, 684—695, 696—699 (франц.)

II. Ввиду трудности выделения селеносемикарбазонов (**I**) из продуктов взаимодействия кетонов с $NH_2NH_2 \cdot HSeCN$ (Сообщение I РЖХим, 1956, 74991) разработан метод получения **I** с применением селеносемикарбазида или обменной р-цией $NH_2CSeNHN{=}C(CH_3)_2$ (**II**) с альдегидами или кетонами. С ароматич. кетонами р-ция протекает лучше; альдегиды реагируют энергичнее кетонов. Взаимодействие изоселеноцианатов с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ (**III**) приводит к $RNHCSeNHNH_2$ (**IV**). Растворяют при нагревании 1 *г* **II** в 40 *мл* воды, прибавляют эквивалентное кол-во альдегида, несколько капель CH_3COOH, кипятят 2 мин. и отфильтровывают **I**. Так получены следующие $NH_2CSeNHN{=}CHR$ (**Iа**) (приведены R, выход в % и т. пл. в °C): C_2H_5, 50, 167—168; C_3H_7, 75, 119—120; $CH_3CH{=}CH$, 70, 166—167; C_6H_5, 96, 167—168; 3-$CH_3C_6H_4$, 98, 174—175; 4-$CH_3C_6H_4$, 88, 166—167; 2-ClC_6H_4, 100, 198; 3-ClC_6H_4, 72, 194; 4-ClC_6H_4, 95, 219—220; 2-HOC_6H_4, 97, 215—216; 3-HOC_6H_4, 97, 111—112; 4-HOC_6H_4, 94, 210; 2-$CH_3OC_6H_4$, 95, 197—198; 3-$CH_3OC_6H_4$, 95, 179—180; 4-$CH_3OC_6H_4$, 100, 183—184; 2-$C_2H_5OC_6H_4$, 98, 174—175; 3-$C_2H_5OC_6H_4$, 100, 177—178; 4-$C_2H_5OC_6H_4$, 100, 165—166; 2-$C_3H_7OC_6H_4$, 95, 173—175; 4-$C_3H_7OC_6H_4$, 100, 145—146; 4-$[(CH_3)_2CHO]C_6H_4$, 100, 167—168; 4-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4$, 98, 179—180; 2-$C_4H_9OC_6H_4$, 70, 183—185; 4-$C_4H_9OC_6H_4$, 75, 184—185; 4-$[(CH_3)_2CHCH_2O]C_6H_4$, 98, 155—156; 4-$C_5H_{11}OC_6H_4$, 68, 152—153; 2-$CH_3OCOC_6H_4$, 98, 193—194; 3-$CH_3OCOC_6H_4$, 98, 198—199; 4-$CH_3OCOC_6H_4$, 99, 213; 2,4-$(HO)_2C_6H_3$, 97, 242; 2,5-$(HO)_2C_6H_3$, 94, 212—213; (2-(HO)-3-$(CH_3O)C_6H_3$, 98, 223; 2,3-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 91, 214—215; 2,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 100, 197—198; 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 94, 207—208; 2,6-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 100, 167—168; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 88, 196—197; 2-$NO_2C_6H_4$, 92, 206; 3-$NO_2C_6H_4$, 96, 188—189; 4-$NO_2C_6H_4$, 94, 218; 4-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 100, 196—197; 4-$(C_2H_5)_2NC_6H_4$, 70, 108—109; 4-$CH_3CONHC_6H_4$, 98, 220; 4-$C_6H_4CONHC_6H_4$, —, 200—202; 4$[(CH_3)_2CHSO_2]C_6H_4$, 100, 208; $C_6H_5CH{=}CH$, 99, 156—157; α-C_5H_4N, 86, 188—190; β-C_5H_4N, 48, 221; γ-C_5H_4N, 48, 214—216. В последних трех случаях потребовалось нагревание смеси 1, 2 и 3 часа соответственно. Нагреванием 1 *г* $NH_2CSeNHNH_2$ в 40 *мл* воды с эквивалентным кол-вом кетона в присутствии CH_3COOH получены $NH_2CSeNHN{=}CR'R''$ (перечисляются R', R'', время нагревания смеси, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, C_6H_5, 2—3 дня, 24, 120—121; CH_3, 2-HOC_6H_4, 3 часа, 50, 193—194; CH_3, 4-HOC_6H_4, 6 час., 27, 211; CH_3, 4-$NH_2C_6H_4$, 3 часа, 55, 190; в случае $R = CH_3$, $R' = 3\text{-}HOC_6H_4$, а также $R = R' = C_6H_5$ **I** не удалось получить. Кипячением 1 мин. водн. р-ра эквимолярных кол-в **IV** ($R = C_6H_5$) и альдегида или кетона в присутствии CH_3COOH синтезированы следующие $C_6H_5NHCSeNHN{=}CRR'$ (перечисляются R, R', выход в %, т. пл. в °C): CH_3, CH_3, 87, 128—129; H, C_3H_7, —, 88—90; H, $CH_3CH{=}CH$, 96 122—123: H, C_6H_5, 100, 169; H, 2-HOC_6H_4, 100, 175—176; H, 3-HOC_6H_4, 92, 187; H, 4-HOC_6H_4, 97, 194; H, 2-$CH_3OC_6H_4$, 97, 152; H, 3-$CH_3OC_6H_4$, 94, 145; H, 4-$CH_3OC_6H_4$, 89, 161—162; H, 2-$NO_2C_6H_4$, 100, 180; H, 3-$NO_2C_6H_4$, 96, 178; H, 4-$NO_2C_6H_4$, 97, 200; H, $C_6H_5CH{=}CH$, 98, 154; CH_3, C_6H_5, 88, 177—178. Из аминобензальдегидов, склонных к полимеризации, по описанным методам получить **Iа** не удалось. Для синтеза **Iа** ($R = 4\text{-}NH_2C_6H_4$) вносят в горячий р-р 8 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 15 *мл* воды 1,15 *г* **Iа** ($R = 4\text{-}NO_2C_6H_4$) и прибавляют потом понемногу 6 *мл* конц. NH_4OH, после кипячения 30 мин. прибавляют 50 *мл* горячего спирта, фильтруют и упаривают в вакууме, выход 0,95 *г*, т. пл. 189°. Взаимодействием *о*-HOC_6H_4CHO, C_3H_7J и NaOH получен 2-$C_3H_7OC_6H_4CHO$, выход 57%, т. кип. 133°/15 *мм*. Действием $(CH_3CO)_2O$ на 3-HOC_6H_4CHO в эфире в присутствии K_2CO_3 синтезирован 3-$CH_3OCOC_6H_4CHO$, выход 84%, т. кип. 140°/16 *мм*. Аналогично получен 4-$CH_3COOC_6H_4CHO$, выход 87%, т. кип. 138°/12 *мм*. Из $C_2H_5NCBr_2$ и Na_2Se, а также присоединением Se к C_2H_5NC получен C_2H_5NCSe (**V**), т. кип. 75°/15 *мм* (разл.). Из **III** и **V** в спирт. р-ре синтезирован **IV** ($R = C_2H_5$), выход 18%, т. пл. 127°, дающий с 2-$CH_3OC_6H_4CHO$ соответствующий **I**, выход 65%, т. пл. 176—177°.

III. Во избежание потерь Se в виде H_2Se рекомендуется следующий метод определения Se в **I** в виде Ag_2Se: р-р ~0,01 *г* **I** в 5 *мл* спирта подкисляют 2,5 *мл* 1 н. HNO_3, прибавляют 10 *мл* 0,01 н. $AgNO_3$, нагревают смесь 10—15 мин., после охлаждения прибавляют 2—3 *мл* нитробензола и 0,5 *мл* р-ра железоаммиачных квасцов и оттитровывают избыток $AgNO_3$. Ошибка метода 0,4—0,5%. Ф. Величко

23093. Исследования в нафталиновом ряду. XIV. О светочувствительности ароматических селенсодержащих нитросоединений. 1-нитронафталин-8-селенистая кислота. Козлов В. В., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 6, 1755—1759

о- и *п*-нитрофенилселеноцианаты, а также *о*, *о'*- и *п*, *п'*-динитродифенилдиселениды светочувствительны в той же мере, что и их S-аналоги. 1-нитронафтилселениновая-8 к-та (**I**) вдвое светочувствительнее, чем 1-нитронафтилсульфиновая-8 к-та. Металлич. соли **I** мало чувствительны, соли с ароматич. аминами значительно светочувствительнее, чем **I**. 9 *г* 1-нитро-8-нафтиламина в 90 *мл* 80%-ной CH_3COOH диазотируют 3 *г* сухого $NaNO_2$ при 8—10°, фильтрат медленно прибавляют к р-ру 16 *г* KSeCN в 40 *мл* воды, отделяют осадок 1-нитро-8-селенцианнафталина (**II**), выход 100%. 4 *г* **II** и 120 *мл* 20%-ной HNO_3 нагревают 6 час. при охлаждении фильтрата выпадает **I**, выход 52%, т. пл. 198° (из воды или водн. CH_3COOH). При действии на **I** H_2SO_3, а также при длительном нагревании **I** со спиртом или CH_3COOH образуется динитродинафтилдиселенид. Из 0,1 н. р-ра NH_4-соли **I** полу-

чены другие соли **I**. Соли Ca, Ag, Cu, Zn и Fe^{2+} трудно растворимы в воде, лучше растворимы Na-, K-, Mg-соли. Наиболее растворимы соли NH_4, Al и Fe^{3+}. Взаимодействием 0,2 н. NH_4-соли **I** с эквимолярными кол-вами хлоргидратов анилина, *о*-толуидина, *о*-анизидина, бензидина (**III**) и α-нафтиламина получены соответствующие соли **I**. Соль **I** с β-нафтиламином плавится при 84°. Р-ция с **III** (коричневая окраска) очень чувствительна и может служить для открытия **I**. Сообщение XIII, см. Ж. общ. химии, 1947, **17**, 2244.

Ф. Величко

23094. Цианиновые красители, содержащие фтор. IV. Цианиновые красители из производных 5- и 6-трифторметилмеркаптобензтиазолов. Ягупольский Л. М., Маренец М. С., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 9, 1771—1775

Описан синтез 2-метил-5-трифторметилмеркаптобензтиазола (**I**) и десяти тиацианиновых красителей из **I** и 2-метил-6-трифторметилмеркаптобензтиазола (**II**). 3-нитро-4-аминофенилтрифторметилсульфид диазотированием и разложением Cu_2Br_2 был переведен в 3-нитро-4-бромфенилтрифторметилсульфид (**III**), т. кип. 121—123°/5 *мм*. Из **III** при р-ции с Na_2S и S в спирт. р-ре с выходом 70% был получен 4,4′-*бис*-(трифторметилмеркапто)-2,2′-динитродифенилдисульфид, т. пл. 133—134° (из лед. CH_3COOH), взаимодействие которого с HCl (к-той) и Zn-пылью привело к образованию меркаптида цинка. Последний кипячением с $(CH_3CO)_2O$ был превращен в **I**, выход 60%, т. пл. 93—94% (из петр. эф.). При нагревании **I** с этиловым эфиром *п*-толуолсульфокислоты (150°,4 часа) и осаждении из водн. р-ра перхлоратом натрия был выделен этилперхлорат 2-метил-5-трифторметилмеркаптобензтиазола (**IV**), выход колич., т. пл. 138—139°. Аналогично из **II** был синтезирован этилперхлорат 2-метил-6-трифторметилмеркаптобензтиазола (**V**), выход 90%, т. пл. 153°. [3-этил-5-трифторметилмеркаптобензтиазол-2]- [3-этилбензтиазол-2]-метинцианинперхлорат был получен при кипячении этил-*п*-толуолсульфоната 2-метил-5-трифторметилмеркаптобензтиазола (**VI**) с этилэтосульфатом 2-метилмеркаптобензтиазола и CH_3COONa в абс. спирте и осаждении водн. р-ром $NaClO_4$, выход 50%, т. пл. 266—267° (из сп.), максимум поглощения 430 *мμ*. Из **IV** и $HC(OC_2H_5)_3$ при кипячении в пиридине был получен *бис*-3-этил-5-трифторметилмеркаптобензтиазол-2 -триметинцианинперхлорат, выход 51%, т. разл. 279—280°, максимум поглощения 560 *мμ*. Аналогично из этил-*п*-толуолсульфоната 2-метил-6-трифторметилмеркаптобензтиазола (**VII**) синтезирован *бис*-(3-этил-6-трифторметилмеркаптобензтиазол-2)-триметинцианинперхлорат, выход 50%, т. разл. 287—288°, максимум поглощения 568 *мμ*. *Бис*-(3-этил-5-трифторметилмеркаптобензтиазол -2- 9- метилтриметинцианинперхлорат был получен из **VI** и ортоуксусного эфира при кипячении в пиридине с добавлением нескольких капель $(CH_3CO)_2O$, выделен в виде перхлората из спирт. р-ра, выход 52%, т. разл. 255—256°, максимум поглощения 550 *мμ*. Аналогично был получен краситель из **VII**, выход 40%, т. разл. 250—251°, максимум поглощения 555 *мμ*. *Бис*-(3-этил-5-трифторметилмеркаптобензтиазол -2-9- этилтриметинцианинперхлорат синтезирован из **VI** и ортопропионового эфира при кипячении в пиридине, выход 33%, т. разл. 235—236°, максимум поглощения 555 *мμ*; аналогично получен краситель из **VII**, выход 33%. т. разл. 220—221°, максимум поглощения 558 *мμ*. Из **VI** и хлоргидрата β-анилиноакролеинанила в $(CH_3CO)_2O$ с добавлением нескольких капель пиридина синтезирован *бис*-(3-этил-5 - трифторметилмеркаптобензтиазол-2) - пентаметинцианинперхлорат, выход 45%, т. разл. 250—251°, максимум поглощения 658 *мμ*; аналогичный краситель из **VII** получен тем же путем, выход 40%, т. разл. 260—261°, максимум поглощения 665 *мμ*. Этилперхлорат 2-*п*-диметиламиностирил-5-трифторметилмеркаптобензтиазола образовался при взаимодействии **IV** с *п*-диметиламинобензальдегидом в $(CH_3CO)_2O$, выход 81%, т. пл. 232—233° (из сп.), максимум поглощения 545 *мμ*. Отмечено, что максимумы поглощения тиакарбоцианинов с SCF_3-группой в 5,5′- или 6,6′-положениях смещены по сравнению с незамещ. красителями на 7—10 *мμ* в длинноволновую сторону.

Н. Куплетская

23095. Ароматические фтористые соединения. VI. Замещение арильного фтора в диазониевых солях. Фингер, Остерлинг (Aromatic fluorine compounds. VI. Displacement of aryl fluorine in diazonium salts. **Finger G. C., Oesterling R. E.**), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 11, 2593-2596 (англ.)

Установлено, что при термич. разложении сухих борфторидов диазония (БФ) по Шиману протекают две побочные р-ции, за счет примеси NaCl (из $NaBF_4$ и HCl): замена F в орто-положении к диазогруппе на Cl (главная р-ция) и замена диазогруппы на Cl (второстепенная р-ция). В результате наряду с фторбензолами выделяют также хлорфторбензолы. Выход последних возрастает при добавлении к БФ диазония NaCl. Нагревание р-ра БФ в HCl до 60° не приводит к обмену *о*-F на Cl. Обмен Cl в мета- и пара-положениях на F не происходит. Разложение БФ 2,4-дифторфенилдиазония (**I**) в присутствии LiCl способствует р-ции замещения. В присутствии NaBr замещения *о*-F на Cl не происходит. Диазотируют смесь 5160 *г* 2,4-дифторанилина (**II**) в 16 *л* HCl р-ром 2900 *г* $NaNO_2$ в 4,3 *л* воды. Добавляют р-р 7700 *г* $NaBF_4$ в 9,1 *л* воды. После термич. разложения БФ **I** получают 1,2,4-трифторбензол (**III**), выход 55%, т. кип. 89—91°, и смесь дифторхлорбензолов, выход 8%, т. кип. 126—127°. Методом ядерного магнитного резонанса установлено соотношение 2,5-дифторхлорбензола (**IV**) и 2,4-дифторхлорбензола (**V**) 90 : 10. Из БФ 2,5-дифтор-(**VI**) и 2,3,5-трифторфенилдиазония (**VII**) выход смеси хлоридов 8—10%, т. кип. соответственно 126—127 и 120—122°. 387 *г* нагревают 2 часа при 60° с 750 *мл* HCl. Диазотируют при 0° 214 *г* $NaNO_2$ и добавляют р-р диазония к 400 *г* Cu_2Cl_2 в 800 *мл* HCl при 0°. Выход **V** 69%, т. кип. 127°, т. пл. —26°, $n^{20}D$ 1,4751, d_4^{20} 1,353. При нитровании 116 *г* 2,5-дифторацетанилида в 500 *мл* конц. H_2SO_4 и 50 *мл* лед. CH_3COOH смесью 57,5 *мл* конц. HNO_3 и 75 *мл* H_2SO_4 при 0° получают 150 *г* 2,5-дифтор-4-нитроацетанилида, т. пл. 189—190°. При гидролизе получают 2,5-дифтор-4-нитроанилин (**VIII**) с т. пл. 153—154°. При диазотировании 108 *г* **VIII** и последующем действии Cu_2Cl_2 получают 102 *г* 2,5-дифтор-4-хлорнитробензола, т. кип. 116°/20 *мм*, т. пл. 28°; последний при восстановлении дает 2,5-дифтор-4-хлоранилин, т. пл. 79—80°. Ацетильное производное, т. пл. 156—157°. При нитровании **V** при 40—50° получают 2,4-дифтор-5-хлорнитробензол, выход 86%, т. кип. 105°/15 *мм*, т. пл. 5,5°, $n^{20}D$ 1,5337, который при восстановлении Fe дает 2,4-дифтор-5-хлоранилин, выход 95%, т. пл. 50—51°. Ацетильное производное, т. пл. 141—142°. При разложении БФ **VI** получают **V** и **IV** в отношении 3 : 1. При диазотировании 2,3,5-трифторанилина и разложении диазония Cu_2Cl_2 получают 2,3,5-трифторхлорбензол (**IX**), выход 66%, т. кип. 123°, т. пл. —45°, $n^{20}D$ 1,4553. При разложении БФ **VII** получают главный продукт 2,4,6-трифторхлорбензол (**X**) и следы **IX**. При нитровании и восстановлении **X** получают 2,4,6-трифтор-3-хлоранилин, выход 78%, т. пл. 41—42°; ацетильное производное, т. пл. 184—185°. При диазотировании 4 *г* 2-хлор-4-фторанилина и действии $NaBF_4$ получают 4,5 *г* БФ 2-хлор-4-фторфенилдиазония (**XI**), т. пл. 141—143° (из воды). α-(2-хлор-4-фторбензолазо)-β-нафтол, т. пл. 164—165° (из лед. CH_3COOH). Нагревают медленно при перемешивании смесь 11,4 *г* БФ

I с т. пл. 149—150° с 4,2 *г* LiCl до 120°. Плав растворяют в 40 *мл* теплой воды и выделяют 7 *г* БФ **XI**. При нагревании 25 *г* БФ **I** с 9,3 *г* LiCl выше 185° (т. разл. БФ **I**) получают с выходом 37% смесь **IV** и **V** состава **IV** — 95% и **V** — 5% и 0,3 *г* **III**. При нагревании 10,5 *г* БФ 2-фторфенилдиазония и 4,2 *г* LiCl до 159—161° получают 1,2-дифторбензол, выход 21%, и 2-хлорфторбензол, выход 20%. Из 100 *г* БФ **I** и 25,5 *г* NaCl при термич. разложении получают 18 *г* **III**, т. кип. 89—90°, и 15 *г* дифторхлорбензола с т. кип. 126—127°. Из 100 *г* БФ-I и 155 *г* NaBr при разложении получают 2,4-дифторбромбензол (**XII**), т. кип. 146°, т. пл. —8°, водное, т. пл. 140—141°. При термич. разложении смеси $n^{20}D$ 1,5058. **XII** получают также из **II** диазотированием и р-цией с Cu_2Br_2. При нитровании **XII** получают 2,4-дифтор-5-бромнитробензол, выход 88%, т. кип. 97°/5 *мм*, т. пл. 19°, $n^{20}D$ 1,5590, который при восстановлении $SnCl_2$ дает 2,4-дифтор-5-броманилин, выход 68%, т. пл. 25—26° (из петр. эф.) ацетильное производное т. пл. 140—141°. При термич. разложении смеси 70 *г* БФ **I** и 7 *г* хлоргидрата **II** получают **III**, выход 8%. С. Иоффе

23096. Синтез некоторых циклических йодониевых солей. Коллетт, Мак-Грир, Крофорд, Чабб, Сандин (Syanhesis of some cyclic iodonium salts. Collette John, McGreer Donald, Crawford Robert, Chubb Francis, Sandin Reuben), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3819—3820 (англ.)

Синтезированы йодониевые соли общей ф-лы (**I**). Исходные *o*-$JC_6H_4(CH)_{2n}C_6H_5$ (**IIа—г**) (**а** $n = 0$; **б** $n = 1$; **в** $n = 2$; **г** $n = 3$), получены диазотированием и обработкой KJ соответствующих аминов. Приведены выход в % и т. кип. в °C/*мм* **II**: **IIа**, —, —; **IIб**, 65, 182/11; **IIв**, 50, 175/0,5; **IIг**, 75, 210/2. К 25 *мл* р-ра CH_3COOOH (к 100 *мл* охлажд. $(CH_3CO)_2O$ добавляют 25 *мл* 25—30%-ной H_2O_2, охлаждают до образования гомог. смеси, оставляют при 20° на 12 час.), добавляют 5 *г* **II** в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через 12 час. к смеси, содержащей йодозосоединения, добавляют по каплям при 0° 5 *мл* H_2SO_4, через 6 час. добавляют 100 *мл* воды, извлекают C_6H_6 (в случае **IIа** декантируют», водн. вытяжку насыщают NaCl, выделяют **I** ($X = Cl^-$), которые при обработке KJ и KBr превращаются в **I** ($X = J$ и Br^-). Получены следующие **I** (перечисляются *n*, X, выход в % и т. пл. в °C (разл.)) : 1, C−, 95, 244—246 (из воды); 1, Br, —, 222—224; 1, J, —, 184,5—185; 2, Cl, 60, 148—149 (из воды); 2, Br, —, 150; 2, J, —, 144; 3, Cl, 70, 180—181,5 (из воды); 3, Br, —, 170—175; 3, J, —, 145—150. Т. А.

23097. Новый, простой метод получения ферроцена. Ислейб, Брак (Eine neue, einfache Ferrocen-Darstellung. Issleib K., Brack A.), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 7, 420—421 (нем.)

Взаимодействием охлажд. смеси 66 *г* мономерного циклопентадиена и 250 *г* $CH_3COONa \cdot 2H_2O$ в 500 *мл* CH_3OH с 272 *г* $HgCl_2$ в 1 *л* CH_3OH (1—2 дня) получено 270—280 *г* смеси хлористой циклопентадиенилртути (**I**) и дициклопентадиенилртути (**II**) (т. разл. < 95°). **II** и **I** термически очень нестойки и мало растворимы в обычных р-рителях, полностью разделить их не удалось. Кратковременной экстракцией *н*-октаном получен продукт, обогащенный **II**. Взаимодействием 150 *г* неочищ. продукта р-ции с 30 *г* порошкообразного Fe в 150 *мл* тетрагидрофурана (охлаждение, затем кипячение 20 мин.) получен, после обработки 500 *мл* воды, содержащей 5 *г* $Na_2S_2O_6$, и экстракции петр. эфиром, ферроцен с выходом 24—30%. Н. В.

23098. Алкилирование ферроцена. Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 3, 543—545

Осуществлено алкилирование ферроцена (**I**) галоидными алкилами в присутствии $AlCl_3$, что является подтверждением ароматич. характера **I**. При добавлении 15 *г* $AlCl_3$ к р-ру 40 *г* **I** в 150 *мл* C_2H_5Br (кипячение 5 час.) выделено 1,5 *г* **I**, этилферроцен (выход 4%, т. кип. 107—108°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,6011, d_4^{20} 1,2470), диэтилферроцен (выход 3,5%, т. кип. 120—123°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5852) и смесь изомерных триэтилферроценов, выход 3,5%, т. кип. 145—153°/5 *мм*. Тем же способом из 40 *г* **I**, 170 *мл* C_4H_9Cl и 15 *г* $AlCl_3$ (6 час., 70—75°) синтезированы: бутилферроцен (выход 7,6%, т. кип. 108°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5701, d_4^{20} 1,1859), дибутилферроцен (выход 5,2%, т. кип. 155—157°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5649, d_4^{20} 1,1432) и смесь изомерных пентабутилферроценов, выход 16,5%, т. кип. 138—150°/$7 \cdot 10^{-4}$ *мм*, т. заст. —19° (во всех случаях строение C_4H_9-группы неизвестно). Из 20 *г* **I**, 85 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$ и 6 *г* $AlCl_3$ получен желтый бензилферроцен, выход 1,5 *г*, т. пл. 55—57° (из сп.). Из 20 *г* **I**, 75 *мл* дихлорэтана и 6 *г* $AlCl_3$ получен, после удаления **I** (7 *г*) перегонкой с водяным паром, окисления продукта р-ции HNO_3 (100 *мл*, 1 : 1) до производного 3-валентного Fe и восстановления избытком Na_2SO_3, желтый диферроценилэтан, выход 27%, т. пл. ~135°; при увеличении кол-ва $AlCl_3$ до 10 *г* (25 час.) получен наряду с другими продуктами 1 *г* коричневого порошкообразного полимера, являющегося первым представителем Fe-органич. электронообменных смол. Н. Волькенау

23099 К. Производные фторированных углеводородов. Хасельдине (Fluorocarbon derivatives. Haszeldine Robert Neville. London, Roy. Inst. Chem., 1956, ill., 5 sh.) (англ.)

23100 Д. Алкилирование изобутана олефинами в присутствии фтористого водорода. Плоткина Н. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1956

23101 Д. Синтез и свойства некоторых простых полиметинов. Фениак (Syntheses and properties of some simple polymethines. Feniak George. Doct. diss., Univ., Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 974—975 (англ.)

23102 Д. Синтез и каталитические превращения на алюмосиликатном катализаторе сернистых производных тетралина. Данилова Т. А.— Автореф. дисс. канд. хим. н. МГУ, М., 1956

23103 Д. Модели стеринов. *Цис-син-транс*-4а-метилпергидрофенантрен и его дейтерированный аналог. Паррис (Sterol models. *cis-syn-trans*-4a-Methylperhydrophenanthrene and its deuterated analogue. Parris Chester L. Doct. diss., Polytechn. Inst., Brooklyn, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 7, 1174 (англ.)

При восстановлении *цис*-8а-метил-$\Delta^{4(4a)}$-окталона-1 (**I**) получен *цис*-8а-метилдекалон-1, который переведен в 4b-метил-$\Delta^{4a(10a)}$-додекагидрофенантренон-1 (**II**). Показано, что препарат **I** содержал ~33% 2-(2-метил-Δ^2-циклогексенил)-циклопентанона. При восстановлении **II** избытком Li в жидком NH_3 получены неочищ. *цис-анти-транс*-4b-метилпергидрофенантренон-1 и в чистом виде его *цис-син-транс*-изомер (**III**). Аналогично синтезирован дейтерированный аналог **III** (**IV**). Восстановлением по Хуан—Минлону **III** и **IV** переведены в соответствующие углеводороды, в ИК-спектрах которых не удалось обнаружить полос, характерных для отдельных центров асимметрии. Таким образом, ИК-спектроскопия не может быть использована для идентификации стереоизомерных пергидрофенантренов. Г. Сегаль

23104 Д. Синтез и свойства непредельных силанов и дисиланов. Глуховцев В. Г. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т органич. химии СССР, М., 1956

См. также раздел *Промышленный органический синтез и рефераты*: Общие методы 22393, 22440. Соединения алифатич. 21994, 22400, 22560, 22619, 22626, 24268; алициклич. 21975, 22645; ароматич. 21973, 21974, 22345, 22457, 22513, 22525, 22637, 22646, 24648; гетероциклич. 22354, 22625; с мечеными атомами 22404, 22436

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

23105. Исследование природных веществ. Берч (The investigation of natural products. Birch A. J.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **A15**, № 8, 353—358 (англ.)

Обзор. Библ. 16 назв.

23106. Формальные соображения об углеводах и моносахаридах. Розенталер (Formales über Kohlenhydrate und Monosaccharide. Rosenthaler L.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 3, 41 (нем.)

Дается новое определение понятия углеводы: углеводами и их соединениями являются, кроме моносахаридов, т. е. алифатич. оксиальдегидов и оксикетонов или их циклич. форм, такие в-ва, которые дают при полном гидролизе (не учитывая возможного образования других в-в) моносахариды, а иногда и уроновые к-ты. Предлагается в названии моносахаридов использовать греческие числительные в соответствии с кол-вом углеродных атомов в них, рассматривая не имеющие гидроксила группы как дезокси- (напр., рамноза — 6-дезоксигексоза, цимароза — 3-метиловый эфир 2,6-дезоксигексозы). В. З.

23107. Синтезы в области С—С-производных углеводов. Жданов Ю. А., Щербакова Л. И., Головня Р. В., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 2, 259—261

Посредством магнийорганич. синтеза из 1-хлорпроизводных углеводов (У) получен ряд C_1-производных У с С—С-связью. Так, из 0,16 моля Mg, 0,165 моля α-йодтиофена и 0,017 моля хлорацетоксилозы получили 2,1 *г* тиенилтриацетилксилозы, т. пл. 151—152° (из бзн. и изопропилового сп.). Из 0,16 моля 4-бромдифенила (I), 4 *г* Mg и 0,0136 моля хлортетраацетилгалактозы получили дифенилтетраацетилгалактозу, т. пл. 156—157° (из изопропилового сп.). Аналогично получена дифенилтетраацетилглюкоза (II), выход 80%, т. пл. 180° (из сп.). Из 0,0023 моля **II** в 10 *мл* CS_2 с 0,009 моля Br_2 получена *п*-бромдифенилтетраацетилглюкоза (**IV**), выход 97%, т. пл. 197° (из изопропилового сп.). Аналогично получена дифенилтриацетилксилоза из 5 *г* хлортриацетилксилозы, 0,16 моля Mg и 0,165 моля **I**, выход 0,5 *г*, т. пл. 191—192° (из бзн.). Из 0,002 моля анизилтетраацетилглюкозы и 1,9 *г* хлористого йода в CCl_4 получена йоданизилтетраацетилглюкоза, выход 38%, т. пл. 151—153° (из изопропилового сп.). Из 0,041 моля Mg, 0,045 моля *п*-броманизола и 0,014 моля хлортетраметилглюкозы получили анизилтетраметилглюкозу (**III**), выход 1,5 *г*. Аналогично синтезированы анизилтетраацетилгалактоза (**IV**), фенетилтетраацетилгалактоза (**V**) и аллилтриацетилксилоза (**VI**). **III, IV, V** и **VI** получены в виде сиропов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 23486. А. Лютенберг

23108. Упрощенный метод получения 2-дезокси-D-рибозы. Феннер (Vereinfachte Darstellung von 2-Desoxy-*d*-ribose. Venner Harry), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 12, 278 (нем.)

Метод синтеза 2-дезокси-D-рибозы (I) из эпимерных D-глюкометасахариновых к-т (II) (РЖХим, 1955, 23808) может быть улучшен следующим образом: 1) изомеризацию D-глюкозы проводят в отсутствие воздуха, 2) при нейтр-ции охлаждают до —5 — —10°, избегая избытка свободной HCl, 3) полученную смесь лактонов II без предварительного сгущения р-ра до консистенции густого сиропа через Са-соли II превращают в I (небольшие кол-ва присутствующего NaCl не мешают), 4) анилид I получают при интенсивном перемешивании р-ра и при начальном pH 5 (избегать избытка к-ты). Выход чистой кристаллич. I 9,7% теор. Получение I по описанному методу значительно быстрее и дешевле, чем по оригинальному методу (выход 6,05%). Хроматографич. характеристика: R_f 0,60 (не 0,49, как указано раньше). Метод применим также для получения других 2-дезоксисахаров, напр., неизвестной до сих пор 2-дезокси-D-тетрозы (R_f 0,55) из D-арабинозы. Л. Май

23109. Синтез β-рибофуранозо-1-фосфата. Райт, Хорана (A synthesis of β-D-ribofuranose-1-phosphate. Wright R. S., Khorana H. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 3423—3424 (англ.)

Описанный ранее (РЖХим, 1955, 18818) 2,3,5-трибензоил-D-рибофуранозилбромид-1 обработан 1 *экв* триэтиламмонийдибензилфосфата в бензоле (5—8°): продукт р-ции (сироп) гидрирован в CH_3OH с 15%-ным Pd/C (0°), затем дебензоилирован при pH 10,5 (3 часа), выход-β-D-рибофуранозо-1-фосфата (I) 20%, выделен в виде Ва соли. I имеет β-конфигурацию в отличие от полученного энзиматически α-I и не расщепляется рибозидфосфорилазой из мускулов рыб в присутствии избытка гипоксантина, а также не взаимодействует с дициклогексилкарбодиимидом (РЖХим, 1955, 37375), с которым природный α-I быстро реагирует. З. Каган

23110. Декарбоксилирование пентаацетил D-глюконовой кислоты через ее хлорид. Райс (Decarboxylation via the acid chloride of penta-O-acetyl-D-gluconic acid. Rice F. A. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3173—3175 (англ.)

Пентаацетил-D-глюконовая к-та действием $SOCl_2$ превращена в хлорангидрид $C_{16}H_{21}O_{11}Cl$ (I), т. пл. 65° (из эф. + петр. эф.), $[\alpha]^{20}D - 2{,}6°$ (*с* 5,6; CCl_4). Смесь 5 *г* Ag_2O, 2,81 *г* I и 1 *мл* Br_2 в CCl_4 кипятят, добавляя р-р Br_2 в CCl_4 до неисчезающей окраски; CO_2 отщепляется количественно (4 часа), образуется пентаацетат альдегидо-1-бром-D-арабинозы, выход (неочищ.) 2,9 *г*, $[\alpha]^{21}D + 11{,}3°$ (*с* 6; хлф.), при действии CH_3COOAg в толуоле дает гексаацетат альдегидо-D-арабинозы. Метод исключает затруднительное высушивание Ag-солей. Ср. РЖХим, 1957, 8160. А. Лютенберг

23111. О новой реакции диметилового эфира 2,4-3,5-диметилен-D-глюкосахарной кислоты. Брокка, Данси (Su di una nuova reazione del 2,4-3,5-dimetilen-D-glucosaccarato dimetilico. Brocca Vittorio, Dansi Alfredo), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 1—3, 87—94 (итал.)

При взаимодействии с К в толуоле диметиловый эфир 2,4-3,5-диметилен D-глюкосахарной к-ты (I) не подвергается ацилоиновой конденсации и циклизации, а образует диметиловый эфир 2,4-метилен-3-дезокси-4,5-ендиолсахарной к-ты (II), отчасти же эпимеризуется в диметиловый эфир 2,4-3,5-диметилен-L-йдосахарной к-ты (III). Кипятят 600 *мл* толуола с 5,3 *г* распыленного К; конденсирующаяся жидкость постепенно растворяет и вводит в р-цию 8 *г* I, помещенного в стаканчике с пористым дном внутри колбы (2,5 часа, атмосфера N_2). После подкисления 20 *мл* CH_3COOH выпадает CH_3COOK и III, выход 0,36—0,76 *г*.

II, масло без очистки гидрирован с PtO_2 в спирте, получен диметиловый эфир 2,4-метилен-3-дезоксисахарной к-ты (IV), выход 23,5% (считая на I), т. пл. 128—129° (из сп.). $[\alpha]^{20}D + 24,4°$ (*c* 1; вода), ацетат (V), т. пл. 89—90° (из сп.), $[\alpha]^{20}D + 39°$ (*c* 0,32; CH_3OH). При ацетилировании II образуется диметиловый эфир 2,4-метилен-3-дезокси-4,5-ендиол-5-ацетилсахарной к-ты, т. пл. 63—65° (из воды или из бзл. с осаждением петр. эф.), $[\alpha]^{20}D - 25,8°$ (*c* 1,32; CH_3OH), при хранении разлагается, при гидрировании образует V. Восстановлением IV ($NaBH_4$ в воде) и ацетилированием продукта р-ции получен 2,4-метилен-1,5,6-триацетил-3-дезоксигексит, т. пл. 59—60° (из *изо*-C_3H_7OH). При действии сухого NH_3 на р-р IV в CH_3OH (12 час., 0°) образуется диамид 2,4-метилен-3-деоксисахарной к-ты (VI), выход 91%, т. пл. 259° (из CH_3OH); ацетат, т. пл. 262° (из CH_3OH). Окислением VI гипохлоритом с последующим действием семикарбазида получен гидразодикарбонамид, выход 64%. В. Некрасов

23112. Производные меркапталей сахаров. Сообщение II. Ацил- и тритилсоединения меркапталей D-ликсозы и D-арабинозы. Ц и н н е р, Б р а н д н е р, Р е м б а р ц (Derivate der Zucker-mercaptale. II. Mitteilung: Acyl- und Tritylverbindungen der D-Lyxose- und der D-Arabinose-mercaptale. Z i n n e r H e l m u t, B r a n d n e r H e i n z, R e m b a r z G e r h a r d), Chem. Ber., 1956, 89, № 3, 800—813 (нем.)

Синтезированы соединения общей ф-лы $(RS)_2$-$CH(CHOR')_3CH_2OR''$ (IA для производных D-арабинозы, IЛ для производных D-ликсозы). 0,02 моля пентозы взбалтывают 10 мин. с 0,02 моля RSH, 3 *мл* конц. HCl и 0,5 *г* $ZnCl_2$ через 20 мин. добавляют 20 *мл* воды. отфильтровывают маркапталь (М) (метод а); при образовании сиропа его промывают водой и сушат в вакууме (метод б); в случае хорошо растворимых М проводят р-цию без $ZnCl_2$, р-р нейтрализуют и упаривают (метод в); при средне растворимых М работают по (а), но без $ZnCl_2$, затем по (в) (метод г); получают IA (R' = R'' = H, приводятся метод получения, R, выход в %, т. пл. в °C (из *изо*-C_4H_9OH) и $[\alpha]^{24}D$ в CH_3OH: г, CH_3 73, 122,5, — 2,7 (*c* 3,29); г, C_2H_5, 78, 126, —11,0 (*c* 3,69); а, C_3H_7, 81, 130, — 10,6 (*c* 3,12); г, *изо*-C_3H_7, 62, 134,5, — 24,4 (*c* 2,96); а, C_4H_9, 86, 113,5 — 11,5 (*c* 2,78); а, *изо*-C_4H_9, 66, 128,5, — 14,8 (*c* 3,68); а, $C_6H_5CH_2$, 71, 149 (из CH_3OH), +18,6 (*c* 3,83; пиридин (II); г, —CH_2CH_2— 62, 154,5, (из CH_3OH), + 11,4 (*c* 3,72; II); далее IЛ: в, CH_3, 83, 103,5, $[\alpha]^{21}D + 4,0$ (*c* 3,64); в, C_2H_5, 90, 104, $[\alpha]^{23}D + 20,3$ (*c* 2,28); г, C_3H_7 70, 101,5 (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{21}D + 19,8$ (*c* 3,01); б, C_4H_9, 82, 75,5 (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{21}D + 16,1$ (*c* 3,30); б *изо*-C_4H_9 (в-во III), 81, 72 (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{21}D + 17,6$ (*c* 3,27); а, $C_6H_5CH_2$, 88, 104 (из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]^{23}D + 4,8$ (*c* 3,81); в, —CH_2CH_2—, 80, 142 (из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]^{23}D + 17,5$ (*c* 1,82). 1 *г* М в 3 *мл* II и 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ выдерживают 16 час. (~20°), затем разбавляют 20 *мл* воды (0°) при образовании сиропа его оставляют в 2%-ной CH_3COOH до затвердения, получают IЛ (R' = R'' = CH_3CO; приводятся R, выход в %, т. пл. (из разб. CH_3OH), $[\alpha]^{24}D$ в CH_3OH): CH_3, 94, 99, +38,1 (*c* 2,63); C_2H_5, 67, 38,5, $[\alpha]^{20}D + 50,3$ (*c* 3,10); *изо*-C_3H_7 (в-во IV, синтезируют из сиропа, полученного по методу в), 81, 61, $[\alpha]^{24}D + 66,5$ (*c* 2,38); $C_6H_5CH_2$ 94, 103,5 (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D + 198,0$ (*c* 1,80); далее IA: CH_3, 92, 84, $[\alpha]^{23}D + 34,1$ (*c* 3,27); C_2H_5, 92, 80, $[\alpha]^{20}D + 34,9$ (*c* 3,49); *изо*-C_3H_7, 91, 82, + 51,9) (*c* 3,36); —CH_2CH_2—, 86, 100, +35,9 (*c* 3,12). 1 *г* IV в 10 *мл* CH_3OH выдерживают 5 час. (~20°) с 10 *мл* 0,01 н. $(CH_3O)_2$ Ba в CH_3OH, прибавляют 1 *мл* 0,1 н. H_2SO_4 и немного $BaCO_3$, фильтруют, упаривают в вакууме, получают IЛ (R=*изо*-C_3H_7, R'=H), выход 60%, т. пл. 78° (из бзл.), $[\alpha]^{18}D + 46,9$ (*c* 3,92; CH_3OH). К 1 *г* М в 6 *мл* II прибавляют при —10° 3 *мл* C_6H_5COCl в 6 *мл* II, через 16 час. (0°) выливают в 800 *мл* воды, выпавший сироп выдерживают несколько дней с 1%-ной CH_3COOH, растирают с 10 *мл* CH_3OH, получают IA (R' = R'' = C_6H_5CO; приводятся R, выход в %, т. пл. (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}D$ в хлф.; C_2H_5, 86, 69,5, + 54,5 (*c* 4,28); C_3H_7, 85, 75, + 55,0 (*c* 4,67); *изо*-C_3H_7, 87, 77, +64,5 (*c* 4,27); C_4H_9, 81, 75, $[\alpha]^{23}D + 51,6$ (*c* 4,67); *изо*-C_4H_9 (в-во V), 85, 108, $[\alpha]^{23}D + 54,7$ (*c* 3,83); —CH_2CH_2—, 78, 109, $[\alpha]^{21}D + 55,0$ (*c* 4,64). Из 0,01 моля М в 25 *мл* II и 0,05 моля *n*-$NO_2C_6H_5COCl$ (16 час. при ~20°, затем выливают в 500 *мл* воды) получают IЛ (R' = R'' = *n*-$NO_2C_6H_5CO$, приводятся R, выход в %, т. пл. (из этилацетата-бнз.). $[\alpha]^{25}D$ в хлф.): CH_3, 83, 169 (из бзл.), +6,0 (*c* 2,51); C_2H_5, 76, 131 (из бзл.), +11,3 (*c* 3,59); C_3H_7, 81, 128, +15,2 (*c* 3,82); *изо*-C_3H_7, 68, 137 (из бзл.), +9,2 (*c* 2,61); C_4H_9, 90, 126, $[\alpha]^{23}D + 18,1$ (*c* 3,62); *изо*-C_4H_9, 76, 136, + 15,9 (*c* 3,78); $C_6H_5CH_2$, 78, 136, +102,0 (*c* 1,75), —CH_2CH_2—, 83, 213 (из бзл.), $[\alpha]^{22}D + 21,8$ (*c* 1,03); далее IA; CH_3, 78, 189 (из лед. CH_3COOH), $[\alpha]^{17}D + 39,8$ (*c* 2,86); C_3H_7, 84, 166, $[\alpha]^{17}D + 24,5$ (*c* 1,28); *изо*-C_3H_7, 87, 160, $[\alpha]^{20}D + 65,5$ (*c* 3,92); C_4H_9, 75, 151, $[\alpha]^{20}D + 41,8$ (*c* 4,56); *изо*-C_4H_9, 79, 167, $[\alpha]^{22}D + 43,5$ (*c* 4,08), $C_6H_5CH_2$, 81, 105 (из лед. CH_3COOH), $[\alpha]^{18}D + 37,1$ (*c* 3,54). Р-р М и $(C_6H_5)_3CCl$ (по 3 ммоля) в 4 *мл* II выдерживают 16 час. при 40°, прибавляют 0,3 *г* безводн. CH_3COONa, оставляют на 5 час. при 40°, после прибавления 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ выдерживают 16 час. при ~20° и выливают в 50 *мл* воды, получают IЛ (R' = CH_3CO, R'' = $(C_6H_5)_3C$, перечисляются R, выход в %, т. пл. (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ в хлф.): CH_3, 75, 136,5, $[\alpha]^{21}D + 2,5$ (*c* 5,24); C_2H_5, 77, 158 (из CH_3OH-хлф.), $[\alpha]^{21}D + 10,6$ (*c* 4,73); C_3H_7, 62, 72, $[\alpha]^{22}D + 8,4$ (*c* 4,67); *изо*-C_3H_7, 71, 96 (лабильная форма), 131 (стабильная форма), $[\alpha]^{23}D + 18,1$ (*c* 4,52); $C_6H_5CH_2$, 78, 124,5 (из CH_3OH-хлф.), $[\alpha]^{22}D + 85,3$ (*c* 3,21); —CH_2CH_2—, 76, 133,5, $[\alpha]^{22}D + 0,8$ (*c* 3,49); далее IA; CH_3, 79, 112, + 30,2 (*c* 4,34); C_2H_5, 79, 100, 27,4 (*c* 3,92); C_3H_7, 85, 83, +26,7 (*c* 3,87); *изо*-C_3H_7 (в-во VI), 81, 102, +35,9 (*c* 4,40); *изо*-C_4H_9, 71, 82, $[\alpha]^{24}D + 20,6$ (*c* 6,57); —CH_2CH_2—, 86, 176 (из CH_3OH-хлф.), $[\alpha]^{22}D + 32,3$ (*c* 4,53). Из р-ра М и $(C_6H_5)_3CCl$ (по 0,01 моля) в 30 *мл* II (сутки при 35—40°, затем выливают в 400 *мл* воды) получают IЛ (R' = H, R'' = $(C_6H_5)_3C$; приводятся R, выход в %, т. пл. $[\alpha]^{23}D$ в CH_3OH); CH_3, 91, —, —3,4 (*c* 3,42); *изо*-C_3H_7, 96, 97 (из бзн.), $[\alpha]^{22}D + 12,1$ (*c* 4,67); $C_6H_5CH_2$ (в-во VII), 81, 123 (из CH_3OH), —0,1 (*c* 2,51); —CH_2CH_2—, 84, 139 (из *изо*-C_3H_7OH) + 11,2 (*c* 2,28); далее IA: CH_3, 93, —, $[\alpha]^{22}D + 33,6$ (*c* 2,52; хлф.); *изо*-C_3H_7, 95, —, $[\alpha]^{22}D - 22,6$ (*c* 4,78; хлф.); C_3H_7, 97, —, $[\alpha]^{22}D - 44$ (*c* 5,20; хлф.); —CH_2CH_2—, 84, 130 (из CH_3OH), +25,5 (*c* 7,21; II); описанные соединения получают также при гидролизе тритилтриацетил-М (см. гидролиз IV). М и $(C_6H_5)_3CCl$ по 0,001 моля) в 10 *мл* II выдерживают 20 час. при 35°, прибавляют 0,5 *г* CH_3COONa, оставляют на 4 часа при 35°, прибавляют при —15° охлажд. смесь 3 *мл* C_6H_5COCl и 6 *мл* II, через 20 час. при 0° выливают в воду, получают IЛ (R' = C_6H_5CO, R'' = $(C_6H_5)_3C$, перечисляются *R*, выход в %, т. пл. (из хлф.-CH_3OH) $[\alpha]^{23}D$ в хлф.): CH_3, 81, 77 (из CH_3OH), —5,0 (*c* 3,13); C_2H_7, 80, 100 (из сп.), +4,5 (*c* 3,45); C_3H_7, 78, 103 (из CH_3OH), +3,9 (*c* 2,39); *изо*-C_3H_7, 77, 123 (из CH_3OH), +3,5 (*c* 2,38); —CH_2CH_2—, 84, 144 (из CH_3OH-ацетона), +15,5 (*c* 4,40); далее IA: C_2H_5, 66, 115 (из сп.-хлф.), $[\alpha]^{17}D + 24,6$ (*c* 2,43); C_3H_7, 69, 103,5, + 27,1 (*c* 5,21); *изо*-C_3H_7, 57, 136, +31,9 (*c* 3,62); *изо*-C_4H_9, 58, 103, $[\alpha]^{24}D + 28,3$ (*c* 3,46); —CH_2CH_2—, 66, 169 (из бзл.-бзн.), $[\alpha]^{24}D + 42,9$ (*c* 1,93); указанные в-ва получают также при р-ции IA или IЛ (R' = H, R'' = $(C_6H_5)_3C$ с C_6H_5COCl в II. 3,6 *г* V, 20 *мл* ацетона, 1 *мл* воды, 5 *г* $HgCl_2$ и 5 *г* $CdCO_3$ встряхивают 6 дней при ~20°, кипятят 2 часа, фильтруют, упаривают в вакууме, извлекают $CHCl_3$, получают тетрабензоат al-D-арабинозы, выход 32%, т. пл. 133—135° (из эф.-ацето-

на-петр. эф.; 1 : 2 : 3), $[\alpha]^{18}D+42{,}8$ (*с* 3,96; хлф.); *п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 170° (разл., из бзл.-петр. эф.; 1 : 3); тетрабензоат диизобутил-M D-ликсозы, полученный в виде сиропа кипятят 5 час. с 150 *мл* ацетона, 20 *мл* воды и 20 *г* $HgCl_2$, получают тетрабензоат al-D-ликсозы, выход 26%, $[\alpha]^{23}D+10{,}4$ (*с* 2,82; хлф). Из 3 *г* **VI**, 50 *мл* ацетона, 2,5 *мл* воды, 5 *г* $HgCl_2$ и 5 *г* желтой HgO (45°, 5 час.) получают 5-тритил-2, 3, 4-триацетил-al-D-арабинозу, выход 61,5%, $[\alpha]^{17}D+19{,}0$ (*с* 3,42; хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон, выход 23%, $[\alpha]^{17}D$ $-57{,}7°$ (*с* 2,20; хлф.). Аналогично из **VII** получают 5-тритил-D-ликсозу, выход 51%, $[\alpha]^{24}D+10{,}1°$ (5 мин.)→ →7,9° (20 мин. *с* 3,10; хлф.). Предложен метод получения D-галактоната Ca путем электролиза 45 *г* $CaCO_3$, 8 *г* $CaBr_2$ и 90 *г* галактозы в 1,5 *л* воды (графитовые электроды диам. 2 *см*, ток 1 *а*, 10 *в*), выход 85%. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 39660. Т. Амбруш

23113. Исследования ацетатов фруктозы. Сообщение VI. Ацетилированные оксимы фруктозы. Бредерек, Вагнер, Хуммель, Крейзельмер (Über acetylierte Fructose-oxime (Untersuchungen über Fructose-acetate. VI. Mitteilung). Bredereck Hellmut, Wagner Adolf, Hummel Dieter, Kreiselmeier Hermann), Chem. Ber., 1956, **89**, № 6, 1532—1534 (нем.)

Путем изучения ИК-спектров модельных соединений установлено, что гексаацетилфруктозоксиму В (**IB**), т. пл. 157°, соответствует циклич. структура как и β-гексаацетилглюкозоксиму (**II**); гексаацетилфруктозоксим А (**IA**) имеет строение кетоксима. Попутно подтверждено, что кристаллич. оксиму глюкозы (**III**) также отвечает циклич. структура, а кристаллич. оксиму фруктозы (**IV**) соответствует строение кетоксима. ИК-спектры (перечисляются оксимсоединения, $см^{-1}$, для C=N (слабая интенсивность); для $N-COCH_2$ (с.); для CO в $COCOCH_3$ (оч. с.); для CO в $NOCOCH_3$ (с.): **IB**, —, 1700, 1749, 1805; **II**, —, 1715, 1749, 1801; **IA**, 1642, —, 1754, 1780; гексаацетилальдегидоглюкозоксим, 1645, —, 1754, —; пентаацетилфруктозы, 1648, —, 1749, —; пентаацетилглюкозоксим 1648, —, 1754, —; **IV**, 1650, —, —, —; **III**, —, —, —, —; метилэтилкетона (**V**), 1665, —, —, —; ацетата **V**, 1638, —, —, 1765; циклогексанона, 1665, —, —, —; бутироина (**VI**), 1678/1648, —, —, —; диацетат **VI**, 1636, —, 1745, 1775; ацетона, 1675, —, —, —. К охлажд. смеси 135 *г* **V** и 150 *г* абс. пиридина прибавляют 250 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выдерживают 1 час (0°), три дня (~20°), после разложения льдом подкисляют разб. H_2SO_4, извлекают эфиром; выход ацетата **V** 26%, т. кип. 31—32°/0,1 *мм*, $n^{22}D$ 1, 4387. В тех же условиях получают оксим **VI**, выход 66%, т. кип. 152—154°/12 *мм*. Сообщение **V** см. РЖХим, 1956, 19335. Е. Алексеева

23114. Дезоксисахара. Часть XXX. Синтез и идентификация производных 2-дезоксиальдегидо-D-галактозы и 2-дезоксиальдегидо-D-глюкозы. Баркли, Кливер, Фостер, Оверенд (Deoxy-sugars. Part XXX. Synthesis and characterization of derivatives of 2-deoxyaldehydo- D-galactose and its 2-deoxy- D-glucose analogue. Barclay J. L., Cleaver A. J., Foster A. B., Overend W. G.), J. Chem. Soc., 1956, March, 789—790 (англ.)

Из 5 *г* 2-дезокси-D-галактозы (**I**), 5 *мл* конц. HCl (к-ты) и 10 *мл* CH_3CH_2SH (встряхивание 12 час). получают диэтилдитиоацеталь **I**, выход 67% (при применении вместо **I** D-галакталя, выход 32%), т. пл. 107—108° (из воды), $[\alpha]D+18°$ (*с* 1,0; CH_3OH). Из него ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ получают 3,4,5,6-тетраацетат (**II**), выход с пиридином 73%, с CH_3COONa 83%, т. кип. 167—172° (т-ра бани)/0,016 *мм*, n^{19} 1,4852, $[\alpha]^{16}D+31{,}5°$ (*с* 1,65; хлф.). К смеси 3,44 *г* **II**, 50 *мл* ацетона, 25 *мл* воды и 13,5 *г* $CdCO_3$ добавляют (1 час.) р-р 9 *г* $HgCl_2$ в 25 *мл* ацетона, через 24 часа фильтруют, добавляют 10 *г* $CdCO_3$, упаривают в вакууме, экстрагируют горячим $CHCl_3$ 3,4,5,6-тетраацетил-2-дезоксиальдегидо-D-галактозу, выход 43%, т. пл. 87—88° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{18}D+52{,}0°$ (*с* 1,12; хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 110°, $[\alpha]^{16}D+21{,}6°$ (с 1,48; хлф.). Аналогично диэтилдитиоацеталь 2-дезокси-D-глюкозы т. пл. 134°, $[\alpha]^{9}D$ $+10°$ (*с* 1,0; сп.), при ацетилировании в C_5H_5N дает 3,4,5,6-тетраацетат, выход 92%, т. пл. 77°, $[\alpha]^{18}D+35°$ (*с* 2,2; хлф.), превращаемый (как **II**) в 3,4,5,6-тетраацетил-2-безоксиальдегидо-D-глюкозу, выход 56%, т. пл. 100°, $[\alpha]^{14}D+23°$ (*с* 1,5; хлф.); семикарбазон, т. пл. 158°, $[\alpha]^{16}D+50°$ (*с* 1,0; хлф.); ДНФГ, т. пл. 131°, $[\alpha]^{15}D+45°$ (*с* 0,4; хлф.); *бис*-димедоновое производное $C_{30}H_{42}O_{12}$, т. пл. 110° (из водн. сп.), $[\alpha]^{17}D-30°$ (*с* 1,0; хлф.). Часть XXIX см. РЖХим, 1956, 61619. Л. Ф.

23115. Гидролиз компонентов метилированной камеди кукурузного волокна. Уислер, Би-Миллер (Hydrolysis components from methylated corn fiber gum. Whistler Roy L., BeMiller J. N.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 6, 1163—1165 (англ.)

Найдено, что моносахариды кислой гемицеллюлозы (**I**) кукурузного волокна («камеди»), $[\alpha]^{25}D-81°$ (*с* 1,0; вода), содержат 54% ангидроксилозы, 33% ангидроарабинозы и 11% ангидрогалактозы. При гидролизе полностью метилированной **I** (37,6% OCH_3) с последующим хроматографированием на бумаге идентифицированы: 2,3,5-триметил- L-арабофураноза (**II**), 2,3,4,6-тетраметил- DL-галактопираноза (**III**), анилид, т. пл. 179—181° (из этилацетата); 2,5-диметил- L-арабофураноза (**IV**), $[\alpha]^{25}D-25{,}4°$ (*с* 0,79; вода); 2,3-диметил-D-ксилопираноза (**V**), $[\alpha]^{25}D+18{,}9°$ (*с* 0,22; вода), анилид, т. пл. 144—145°; 3-метил-L-арабопираноза (**VI**), $[\alpha]^{25}D+96°$ (*с* 0,87; вода), анилид, т. пл. 115—117°; 2-метил-D-ксилопираноза (**VII**), т. пл. 137—138° (из этилацетата+4% CH_3OH), $[\alpha]^{25}D-23\to+35°$ (*с* 3,0; вода), анилид, т. пл. 125°; -ксилопираноза (**VIII**), т. пл. 145° (из CH_3OH). Молярное соотношение **II** : **III** : : **IV** : **V** : **VI** : **VII** : **VIII** равно 8 : 2 : 2 : 10 : 1 : 8 : 2. Полученные результаты показывают, что **I** имеет очень разветвленную структуру. Л. Песин

23116. Синтез дисахаридов с помощью препаратов, полученных из гороха. Бин, Хассид (Synthesis of disaccharides with pea preparations. Bean R. C., Hassid W. Z.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5737—5738 (англ.)

Показано, что фермент (Ф), выделяемый из зеленого гороха, так же как и ферменты другого происхождения (см. РЖХимБх 1956, 18866; 18867), катализирует р-цию образования дисахаридов из нуклеотида—уридиндифосфатглюкозы (**I**) и моносахаридов. Препарат Ф осажден из р-ра добавлением $(NH_4)_2SO_4$, очищен диализом, содержание азота 5 *мг* в 1 *мл*. 0,45 μмоля **I**, 0,44 μ моля фруктозы (**II**) и 0,05 *мл* р-ра Ф за 30 мин. дают 0,18 μмоля сахарозы (**III**), в присутствии 10^{-3} моля $MgCl_2$ выход **III** повышается до 0,24 μмоля. С 6-фосфатом **I** получено 0,08 μмоля фосфата **III**. Аналогично из 2,25 μмоля **I**, 40 μмолей D-ксилулозы и 0,25 *мл* р-ра Ф получен D-глюко-D-ксилулозид в кол-ве 0,60; 0,95 и 1,2 μмоля за 30,60 и 120 мин., соответственно. 2,25 μмоля **I**, 30 μ молей D-рамнулозы и 0,25 *мл* р-ра Ф дали за 30 и 60 мин. 0,70 и 0,91 μмоля D-глюко-D-рамнулозида; 2,25 μмоля **I**, 27 μмолей L-сорбозы и 0,2 *мл* р-ра Ф за 60 мин. —0,45 μ моля D-глюко-L-сорбозида. Идентификация дисахаридов производилась хроматографически. В. Векслер

23117. Окисление олигосахаридов тетраацетатом свинца. Перлин, Лансдаун (Lead tetraacetate oxidation of oligosaccharides. Perlin A. S., Lansdown A. R.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 4, 451—455 (англ.)

Олигосахариды (ОС) окисляются $(CH_3COO)_4Pb$ (I) так же, как дисахариды. Однако центральные звенья ОС, имеющие 2,3-*транс*-гликольную группировку (*транс*-ГГ) и связанные 1,4-глюкозидными связями (ГС) с нередуцирующим звеном, не окисляются I (ОС рядов ксилобиозы, мальтобиозы, целлобиозы, а также β-бензил-D-мальтозид). Центральные звенья с 2, 3-*транс*-ГГ, связанные 1,6-ГС, подвергаются окислению I (раффиноза). Предположено, что наличие 1,4-ГС в ОС изменяет конформацию, что делает невозможным образование комплекса *транс*-ГГ с I. Метод окисления I пригоден для определения типа ГС с нередуцирующим звеном в ОС и для идентификации центральных звеньев в ОС. Методика окисления аналогична описанной для дисахаридов (РЖХим, 1956, 65028; 1957, 1009).

В. Зеленкова

23118. Структура галактоманнана зерен кентукских кофейных бобов. Ларсон, Смит (The constitution of the galactomannan of the seeds of the kentucky coffee bean *(Gymnocladus dioica)*. Larson E. B., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 429—432 (англ.)

С целью изучения структуры галактоманнана (I), выделенного щел. экстракцией внутренней оболочки зерен кентукских кофейных бобов, проводился кислотный гидролиз I 1 н. H_2SO_4, (11 час. кипение). В гидролизате установлено присутствие D-галактозы (II) по метилфенилгидразону и D-маннозы (III) по фенилгидразону. $[\alpha]^{23}D$ гидролизата +28,5° (рассчитано для смеси 4 ч. D-маннозы и 1 ч. D-галактозы, $[\alpha]D$ +28°). Хроматографией на бумаге (ватман № 1, подвижная фаза *н*-бутанол-этанол-вода 4 : 1 : 5) качественно по значению R_F обнаружены эти же компоненты. Колич. разделение II и III достигалось распределительной хроматографией на бумаге (та же подвижная фаза, вымывание водой) с последующим спектрофотометрич. определением (по фенольно-сернокислотному методу). Найдено ~ 80% III и 20% II (4 ч. маннозы + 1 ч. галактозы). Окисление I, очищ. через ацетат, $NaJO_4$ (по методу Akher M., Smith F., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 994) потребовало 6 молей $NaJO_4$ на каждые 5 остатков сахаров с выделением 1 моля HCOOH. Исчерпывающим метилированием I (диметилсульфатом) получен метиловый эфир I (IV), очищ. от неорганич. солей диализом через целлофан. Для выяснения полноты метилирования IV подвергнут фракционному осаждению из ацетона эфиром, однако анализ полученных фракций доказал полноту метилирования во всех фракциях (приведена таблица анализа). После гидролиза IV (н-HCl, 12 час. в запаянной трубке) в гидролизате методом хроматографии на бумаге (метилэтилкетон-вода, проявитель *п*-анизидин) найдены 2,3-диметил- -манноза (V), R_f 0,55, 2,3,6-триметил- -манноза (VI), R_f 0,67; 2,3,4,6-тетраметил-D-манноза (VII), R_f 0,80, и 2,3,4,6-тетраметил-D-галактоза (VIII), R_f 0,85. Колич. разделение продуктов гидролитич. расщепления IV проводилось двумя хроматографич. методами: на бумаге и на колонке с автоматич. фракционным коллектором, с последующим определением по фенол-сернокислотному методу. Получены следующие молярные отношения соответственно для V, VI, VII и VIII: 7 : 16 : 1 : 6 (при хроматографии на колонке). При хроматографич. разделении на бумаге найдены молярные соотношения V, VI и VIII соответственно 1,0 : 3,07 : 1,1. Последнее соотношение авторы считают наиболее вероятным. VII и VIII — идентифицированы по анилидам, VI — методом окисления бромом по образованию γ-лактона, V — окислением HNO_3 по образованию диметилмезовинной к-ты, характеризованной по *бис*-метиламиду. На основании полученных результатов можно было бы представить структуру I из 25 остатков маннозы, связанных в положении 1,4, к которым прикреплены 5 остатков галактозы (1, 6); занимающих конечные положения в молекуле. Однако такой структуре из сравнительно небольшого кол-ва остатков сахаров противоречит отсутствие восстанавливающей способности I, которое, впрочем, можно было бы объяснить циклич. характером, но последнему противоречит высокая вязкость р-ров I. Поэтому наиболее вероятно, что I состоит из средне повторяющихся единиц 30 остатков сахаров (25 маннозы и 5 галактозы), в которых все остатки галактозы (связи 1,6) и один остаток маннозы занимают конечные положения. Остатки маннозы связаны между собой глюкозидными связями 1,4. На основании низкого уд. вращения I, его ацетата и метилового эфира можно заключить, что большая часть глюкозидных связей, соединяющих остатки маннозы, относятся к β-типу. Подобная структура I была уже ранее установлена для галактоманнанов, выделенных из других источников, различие которых, вероятно, возможно объяснить длиной боковых цепей и их количеством.

Г. Крюкова

23119. Производные альгиновой кислоты. Уинтер, Лаутер, Фут (Derivatives of alginic acid. Wintter J. F., Lauter W. M., Foote P. A.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 1, 48—51 (англ.)

Изучена этерификация альгиновой к-ты (I) и ее азотнокислого эфира (II) кипячением их Na- или диэтиламиновых солей в C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, изопропаноле, пропиленгликоле или без р-рителя в течение 2—5 час. с $C_5H_{11}J$ (III), $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ (IV), *н*-бутилхлорсульфитом (V), *н*-амилхлорсульфитом (VI), окисью стирола (VII) или $N_2CHCOOC_2H_5$ (VIII). При использовании III—VII процент этерификации (ПЭ) I—II не превышал 3—12, при использовании VIII удалось повысить ПЭ II до 70; однако в этом случае ПЭ I, вероятно, из-за плохой растворимости, также не превышает 12. Ацилирование II растворением в HCOOH, уксусном, пропионовом или масляном ангидриде при ~20° (1—13 дней) приводит к образованию соответственно муравьиного, уксусного, пропионового и масляного эфира частично этерифицированной I за счет последовательной замены нитратных групп в II на кислотные остатки. Этерификация I проводилась HNO_3(d 1,5) при 0—5°, II выделялась после выливания реакционной смеси в воду и очищалась переосаждением из ацетонового р-ра эфиром. II представляет собой главным образом мононитрат I в форме свободной к-ты, а не лактона.

Л. Иванова

23120. *Транс*-гликозидация N-гликозидов. XXVIII. Иноуе, Окодера (The transglycosidation of N-glycosides. XXVIII. Inoue Y., Ohodera K.), 日本農藝化學會誌. Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1953, **27**, 5—6 (япон.)

1 *г* *п*-$H_2NC_6H_4COOH$ (I), 1 *г* N-D-глюкозида и 1 *г* *п*-$H_2NC_6H_4SO_2NH_2$ (II) кипятят в 20 *мл* CH_3OH 4 часа. Получают II-N-D-глюкозид, выход 0,9 *г*, т. пл. 210° (из CH_3OH) $[\alpha]^{18}D$+120° (вода). II N-D-глюкозид и I в CH_3OH кипятят 7 час., упаривают в вакууме и хроматографируют на бумаге (C_4H_9OH-3 н. NH_4OH). Получают R_f 0,01, соответствующий I-N-D-глюкозиду, а также R_f 0,08 и 0,55, соответствующие I и II. Аналогично, хроматографией на бумаге, установлена обратимая транс-N-глюкозидация между *п*-$H_2NC_6H_4COOC_2H_5$ и II, *п*-$H_2NC_6H_4CH_3$ и II, *п*-$H_2NC_6H_4COOC_2H_5$ и I. Сродство к сахарной компоненте при *транс*-гликозидации для этих аминов уменьшается в следующей последовательности: *п*-$H_2NC_6H_4CH_3$, II, *п*-$H_2NC_6H_4COOC_2H_5$ и I. 1 *г* II N-D-гликозида и 1 *г* D-ксилозы в 20 *мл* CH_3OH-H_2O кипя-

тят 8 час. затем упаривают и фильтруют. Из фильтрата выделяют II N-D-ксилозид, R_f 0,21. Из II N-D-ксилозида и D-глюкозы получают N-D-глюкозид, т. пл. 205—209°. Между I и II так же отмечена транс-гликозидация в водн. среде при 30° и pH 6,0. Превращение N-D-глюкозида I в N-D-глюкозид II происходит быстрее, чем обратный процесс.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 872. Shozuburo Kitaoka

23121. Изучение N-глюкозидов. XXIX. Синтез N-глюкозида с применением ангидрида Бригля. Иноуэ, Онодэра, Карасава. XXX. О *n*-толуидин-N-D-фруктозиде (N-*n*-толилфруктозиламине). Иноуэ, Онодэра, Китаока (窒素配糖體の研究.第29報. Bridlis anhydride を用いる窒素配唐體の合成. 井上吉之,小 野 寺幸之進,唐 澤郁夫,第 30 報. p-Toludine-N-D-fructoside について. 井上吉之,小野寺幸之進,北岡正三郎), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, **28**, № 3, 193—196, 287—289 (япон.)

XXIX. Ангидрид Бригля (1,2-ангидро-3,4,6-триацетил-D -глюкоза) (2 *г*) и 0,46 *г* *n*-толуидина в 15 *мл* сухого C_6H_6 оставляют на 1 час. при 15° или кипятят 5—10 мин. Смесь упаривают в вакууме, получают 1,8 *г* 3,4,6-триацетил-N-*n*-толил- D -глюкозамина (I), т. пл. 133—134° (из безводн. сп.), $[\alpha]^{13}D$ — 44,5° (*c* 1,6; $CHCl_3$). Нагревают до 50° 1 *г* ангидрида с 0,23 *г* *n*-толуидина без р-рителя, получают 1 *г* I. Ацетилирование I в $(CH_3CO)_2O$ + пиридин при 20° дает 2,3,4,6-тетраацетил-N-*n*-толил- -глюкозиламин, т. пл. 146°, $[\alpha]^{15}D$ — 26,6° (*c* 1,5; C_6H_6), идентичный с продуктом ацетилирования N-*n*-толил-β-D-глюкозиламина, т. пл. 117—118°. Это показывает, что при сплавлении ангидрида Бригля с *n*-толуидином *n*-толилизоглюкозиламин не образуется, следовательно, перегруппировка Амадори здесь не имеет места.

XXX. Иноуэ и Онодэра (Chem. Abstrs., 1951, **45**, 9481) описывают *n*-толуидин-N-D-фруктозид (II), т. пл. 154° (разл.), $[\alpha]D$ —168° → —88° (*c* 1; CH_3OH). Барри и Ханиман (Barry, Honeymann, J. Chem. Soc., 1952, 4147) приводят другие константы для **II**, т. пл. 138° (разл.), $[\alpha]D$ —208° → —168° (*c* 0,3, сп.); —200° → —167° (*c* 1,3; пиридин). Авторами приготовлен **II** обоими методами, описанными в этих статьях: нагреванием D-фруктозы и *n*-толуидина 45 мин. в безводн. спирте в присутствии небольшого кол-ва CH_3COOH и нагреванием обоих реагентов с небольшим кол-вом хлоргидрата *n*-толуидина в безводн. спирте (7 мин.). **II**, полученный по первому способу, имеет $[\alpha]^{26}D$ —219° → —170° (*c* 0,16; сп.) и по второму способу $[\alpha]^{26}D$ —220° → —175° (*c* 0,17; сп.); т. пл. 154° (разл.) в обоих случаях. Следовательно, оба соединения идентичны. При ацетилировании обоих препаратов **II** так же образуется один и тот же тетраацетат, т. пл. 130—130,5°, $[\alpha]^{27}D$ —140° → —141° (*c* 0,41—0,44; $CHCl_3$).

Chem. Abstrs., 1955, **49**, 6839, 6840. Shazaburo Kitaoka

23122. Исследование глюкозида, выделенного из листьев галисийского *Sarothamnus commutatus* Willk. Рибас, Лосано, Рефохо, Перейра (Estudio de un glucosido aislado de las hojas del «*Sarothamnus commutatus*» Willk. de Galicia. Ribas I., Lozano D., Refojo F., Pereira S.), An. Real. soc. esp. fís. y quím., 1956, **B52**, № 4, 271—280 (исп.; рез. англ.)

Из листьев *S. commutatus* Willk. (Papilionaceae), собранных во время цветения, кипящим спиртом извлечен пиноцембрин-7-L-рамно-D-глюкозид $C_{27}H_{32}O_{13}$ (I), названный «саротанозидом», выход 9%, т. пл. 263—264° (из сп.), $[\alpha]^{27}D$ —11,7° (*c* 14,3%; пиридин), R_f в различных р-рителях 0,73—0,79; октаацетат, т. пл. 106—108° (из водн. CH_3OH); гептабензоат, т. пл. 141—142° (из CH_3OH). Кислотный гидролиз I дал L-рамнозу и D-глюкозу и пиноцембрин (II) $C_{15}H_{12}O_4$, т. пл. 194—195°, $[\alpha]^{23}D$ —57° (*c* 3,3; CH_3OH); ацетат, т. пл. 115—116° (из сп.); бензоат, т. пл. 118—119° (из лигр.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 268—269° (из $C_6H_5NO_2$). Приведены кривые и данные УФ-спектров I и II. Г. Карпов

23123. О гликотиодиазолинах. Хольмберг (Zur Kennthis der Glykothiodiazoline. Holmberg Bror), Arkiv kemi., 1955, **7**, № 6, 517—528 (нем.)

Исследованы свойства гликотиодиазолинов (5-полиоксиалкил-2,4-дифенил-4,5-дигидротиазолов-1, 3, 4) (I) с целью применения их при исследовании сахаров. Путем взаимодействия на холоду солянокислого р-ра монозы с эквимолекулярным кол-вом 2-фенилтиобензгидразида (II) растворены в спирте, получены I для L-арабинозы, D-ксилозы, D-ликсозы, D-рибозы, L-рамнозы, L-фукозы, D-глюкозы, D-маннозы и D-галактозы и определены их уд. вращение, т-ра плавления и отношение некоторых из них к окислению $FeCl_3$, трибромидом пиридина или $K_2S_2O_8$. Получить однородные препараты I или продуктов их окисления, пригодные для идентификации альдоз, не удалось, а кетозы вообще не реагировали с II, поэтому работа в этом направлении была прекращена. С Бонци

23124. Изучение летучих растительных веществ. CXL(I). Замечания о микроаналитическом озонолизе гераниола и его аналогов. Нав (Études sur les matières végétales volatiles. CXL (I). Remarques sur l'ozonolyse microanalytique du géraniol et de ses analogues. Naves Yves-René), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 297—300 (франц.)

Опровергается мнение (РЖХим, 1957, 4502) о неприменимости микроаналитич. определения $>C{=}CH_2$ группы путем озонолиза в случае гераниола (I), нерола (II) и фарнезола (III). Ошибочные данные, полученные прежними авторами, отнесены за счет слишком высокой конц-ии в-в в р-ре при определении и их недостаточной чистоты. I—III при соблюдении условий методики показали наличия *α*-изомера. Сообщение 139 см. РЖХим, 1957, 19307. В. Дашунин

23125. Изучение растительных летучих веществ. CXLI (I). Гомологи иронов 6-метилциклоцитрилиденциклопентаноны и 6-метилциклоцитрилиденциклогексаноны. Нав, Ардицио (Études sur les matières végetales volatiles CXLI (I) — Homologues des irones: méthyl-6-cyclocitrylidène-cyclopentanones: méthyl-6 cyclocitrylidène-cyclohexanones. Naves Yves-René, Ardizio Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 672—680 (франц.)

Конденсацией 3-метилдегидролиналоола (I) с этиловым эфиром 2-циклопентанонкарбоновой к-ты (II) или с этиловым эфиром 2-циклогексанонкарбоновой к-ты (III) получают соответственно 3-метилцитрилиденциклопентаноны и 3-метилцитрилиденциклогексаноны $(CH_3)_2C{=}$ $= C(CH_3)CH_2CH_2C(CH_3) = CHCH = C(CH_2)_nCH_2CO$ (**IV** $n = 2$, **V** $n = 3$), выделенные в виде смесей изомеров. Судя по ИК-спектрам **IV** состоят в основном из 6(7)-*транс*-8(9)-*транс*-изомера, в то время как в состав **V** входит значительное кол-во 6(7)-*цис*-8(9)-*транс*-изомера. Как показывает относительно низкое значение экзальтации **V** (+ 1,95), этот препарат содержит известное кол-во «несопряженного» изомера $(CH_3)_2C =$ $= C(CH_3)CH_2CH_2C(CH_3) = CHCH_2C = CH(CH_2)_2CH_2CO$

Под влиянием H_3PO_4 **IV** и **V** циклизуются, образуя соответственно 6-метил-*α*-циклоцитрилиденциклопентаноны (**VI**) и 6-метил-*α*-циклоцитрилиденциклогексаноны (**VII**). Судя по УФ- и ИК-спектрам, препарат

VII содержит изомер с трансоидным расположением сопряженных C = C и C = O связей. При обработке **VI** смесью CH_3COOH-H_2SO_4 получают 6-метил-β-циклоцитрилиденциклопентанон (**VIII**) (выделен в виде производных). Попытка превращения **VII** в β-изомер не привела к положительным результатам. Смесь 105 *г* **I**

и 295 *г* **II** нагревают 26 час. при 160—175°. Разгонкой выделяют непрореагировавший **II** (180 *г*) и **IV**, выход 50,5% (считая на **I**), т. кип. 160—162°/2 *мм*, d_4^{20} 0,9486, $n^{20}c$ 1,54330, $n^{20}D$ 1,55182, n_F^{20} 1,57248; дает два фенилсемикарбазона, т. пл. 206—207° и т. пл. 182—183°. 75 *г* **IV** добавляют при 10—20° к 170 *г* H_3PO_4 (*d* 1,7), смесь выдерживают 2 часа при 40°, выливают в воду и эфиром экстрагируют **VI** (выделяют перегонкой с паром), выход 62%, т. кип. 123—125°/6 *мм*, d_4^{20} 0,9774, n_c^{20} 1,51661, $n^{20}D$ 1,52090, n_F^{20} 1,53131; семикарбазон, т. пл. 213—214° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 140,5—141,5° (из CH_3OH). 10 *г* **VI** добавляют за 30 мин. к смеси 45 *г* H_2SO_4 и 27 *г* CH_3COOH, выдерживают 30 мин. при 28—30° и продукт р-ции обрабатывают уксуснокислым семикарбазидом. Получают семикарбазон **VIII**, выход 5 *г*, т. пл. 221—222° (из CH_3OH). 0,5 *г* последнего и 0,35 *г* 2,4-динитрофенилгидразина добавляют к избытку HCl (к-ты). Выделяют 2,4-динитрофенилгидразон **VIII**, т. пл. 179—180° (из CH_3OH). 50 *г* **I** и 145 *г* **III** нагревают 30 час. при 160—175°. Разгонкой выделяют **V**, т. кип. 118—120°/0,08—0,1 *мм*, d_4^{20} 0,9590, n_c^{20} 1,54332, $n^{20}D$ 1,55100, n_F^{20} 1,56962; фенилсемикарбазон, т. пл. 185—185,5° (из бзл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 181—182° (из этилацетата). В условиях синтеза **VI** 77 *г* **V** дают **VII**, выход 57 *г*, т. кип. 110—112°/0,3 *мм*, d_4^{20} 0,9952, n_c^{20} 1,51742, $n^{20}D$ 1,52122, n_F^{20} 1,52044; семикарбазон, т. пл. 193—194° (из CH_3OH); фенилсемикарбазон, т. пл. 171—172° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 153—154°. 10 *г* **VII** добавляют к смеси 42 *г* H_2SO_4 и 26 *г* CH_3COOH (5—15°, 30 мин.), смесь выдерживают 30 мин. при 28—30° и разгонкой нейтр. продуктов р-ции получают в-во $C_{17}H_{16}O$, не содержащее кетогруппы, т. кип. 95—97°/0,02—0,03 *мм*, d_4^{20} 1,10020, n_c^{20} 1,52350, $n^{20}D$ 1,51970 n_F^{20} 1,53273, т. пл. 102—103° (из 80%-ной CH_3COOH). Приведены УФ- и ИК-спектры **IV**—**VII**, их карбонильных производных и семикарбазона и 2,4-динитрофенилгидразона **VIII**. Л. Бергельсон

23126. Очистка *d*-лимонена и β-пинена. Видмарк (Purification of *d*-limonene and β-pinene. Widmark Gunnar), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 6, 938—940 (англ.)

Сорбциографически однородные *d*-лимонен (**I**) ($n^{25}D$ 1,4703, d_4^{25} 0,8409, $[\alpha]^{25}D$ + 123,3°) и β-пинен (**II**) ($n^{25}D$ 1,4762, d_4^{25} 0,8684, $[\alpha]^{25}D$—21,5°) получены из продажных образцов посредством экстракции 90%-ным CH_3OH. *nD* для **I** и **II** в пределах от 15 до 30° снижается на 0,0023 на каждые 5°. Сорбциографически однородный дипентен (**III**) получен при смешении **I** и *l*-лимонена (**IV**). Последний выделен экстракцией из шишек *Abies alba* Mill. и очищен ректификацией в вакууме и хроматографированием на силикагеле. Сорбциограммы **I**, **III** и **IV** идентичны. В. Черкаев

23127. Изомеризация D-Δ³-карена при температурах ниже 250°. Крупович, Лесяк (Izomeryzacja *d*-Δ³-karenu w temperatuze ponizej 250° C. Krupowicz J., Lesiak T.), Przem. chem., 1956, **12**, № 6, 330—332 (польск.)

При измеризации D-Δ³-карена в паровой фазе над каолином (активирован обработкой в течение 45 мин. 10%-ной HCl, промыт, высушен до постоянного веса, затем обработан р-ром Al_2O_3 в 25%-ной HNO_3, промыт, вновь высушен до постоянного веса) при 170° образуется смесь, содержащая 58,96% дипентена, 26,67% *n*-цимола и 14,37% неидентифицированных продуктов. При проведении изомеризации при 200—250° образуется сложная смесь продуктов с пределами т. кип. 160—185°. Л. Яновская

23128. Озонолиз α-пинена. Холловей, Андерсон, Родин (Ozonolysis alpha-pinene. Holloway Frank, Anderson H. Joyce, Rodin Walter), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 10, 2111—2113 (англ.)

Озонированием α-пинена (**I**) в CCl_4 и CH_3COOH и последующим кипячением (2 часа) озонида в присутствии смеси O_3 и O_2 (1 : 1000 или 1 : 500) или 30%-ной H_2O_2 (10 *мл* на 1 *г* озонида, 30 *мл* CH_3COOH, 20 *мл* воды, кипятят 1 час, добавляют 20 *мл* H_2O_2, кипятят еще 1 час) получены пиноновая (**II**) и пининовая к-ты (**III**) в соотношении 9 : 1 с примесью теребиновой к-ты и бутанола (0—2%). Установлено, что выход смеси **II** и **III** не зависит от конц-ии O_3 и немного возрастает при изменении т-ры от 25 до —40° или уменьшении соотношения **I**: O_3 с 0,9 до 0,6. Описана схема установки для озонирования **I** разб. и 100%-ным O_3. С. Кустова

23129. Химическое исследование масла из малабарского лемонграсса (*Cymbopogon nardus*, Rendle). **Часть II. Чакраварти, Бхаттачария** (Chemical examination of the oil of malabar lemon grass (*Cymbopogon nardus*, Rendle). Part II. Chakravarti K. K., Bhattacharyya S. C.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1955, **46**, № 11, 365—368 (англ.)

Исследована высококипящая фракция малабарского лемонграссового масла (см. часть I, РЖХим, 1957, 5992). Фракционированием на колонке из этой фракции выделены: 1) углеводород $C_{15}H_{24}$ (**I**), т. кип. 120—121°/9 *мм*, $n^{26,5}D$ 1,5155, d_4^{30} 0,9260, α_D —18,9°, образующий при дегидрогенизации кадалин (**II**) и дающий гидрохлорид (т. пл. 117—118°), идентичный

гидрохлориду кадинена; однако в противоположность кадинену **I** не образует нитрозохлорида, не дает цветной р-ции с $CHCl_3$ и H_2SO_4 и имеет, по-видимому, строение (**Iа**), (**Iб**) или (**Iв**); 2) углеводородная фракция $C_{15}H_{24}$ с. т. кип. 108—109°/9 *мм*, $n^{27}D$ 1,4833, d_4^{30} 0,8910, α_D +20,5°, представляющая, по-видимому, смесь углеводорода с двумя двойными связями (ДС) и углеводорода с одной ДС (2 : 1) или смесь **I** и трицикл. углеводорода с одной ДС; при дегидрогенизации этой фракции над S(200—205°, 5 час.) образуются лишь следы **II** и азулена; 3) спирт $C_{13}H_{18-20}O_3$, содержащий две OCH_3-группы и одну OH-группу и, возможно, не являющийся изопреноидом, т. кип. 139—140°/9 *мм*, $n^{24}D$ 1, 5255 α_D +5,16°; 4) спирт состава $C_{10}H_{14}O_2$ (?), который тоже, возможно, не является изопреноидом, т. кип. 133°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,5130, α_D +13,94°; 5) фракция с т. кип. 130—132°/0,2 *мм*, $n^{28}D$ 1,5010, представляющая загрязненный сесквитерпеновый спирт $C_{15}H_{24}O$; 6) фракция с т. кип. 150—155°/0,2 *мм*, $n^{27,5}D$ 1,4995 и 7) фракция с т. кип.

180—184°/0,2 *мм*, $n^{27'5}D$ 1,5110; обе последние фракции содержат дитерпеновые соединения. Л. Хейфиц

23130. Изучение сесквитерпеноидов IV. Природа лактонового кольца (I). Мацумура, Иваи, Оки (セスキテルペノイド の研究. 第4報. ラクトン環の性質.その1 .松村久吉,岩井一成,大木英二), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75,** № 6, 687—689 (япон.; рез. англ.)

Из тетрагидросантонина получен кеталь (I), т. пл. 167—168,5°, $[\alpha]^8$ *D* —23,4°, который при восстановлении $LiAlH_4$ дал диол-3-циклокеталь (II), т. пл. 149—151°, $[\alpha]^8$ *D* —14°; монобензоат, т. пл. 145—146°, $[\alpha]^{12}$ *D* —2,5°, при кислом гидролизе которого получен 3-кетодиол (III), т. пл. 117—118°, $[\alpha]^8$ *D* +24°; дибензоат, т. пл. 199—199,5°, $[\alpha]^8$ *D* +64,6°; оксим бензоата, т. пл. 204°, $[\alpha]^{15}$ *D* +174,3°. $[\alpha]$ *D* измерены в $CHCl_3$, приведены данные об ИК-спектре III. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 19309. С. Ананченко

23131. О хамазулене и его предшественниках. Сообщение III. Строение хамазуленкарбоновой кислоты. Шталь (Über das Cham-Azulen und dessen Vorstufen, III. Mitteilung, Zur Konstitution der Chem-Azulencarbonsäure. Stahl Egon), Chem. Ber., 1954, **87,** № 11, 1626—1628 (нем.)

Хамазуленкарбоновая к-та (I), описанная ранее (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 4504), рядом превращений переведена в 1,4-диметил-7-изопропилазулен (II), чем доказано, что I является α-(1,4-диметилазулил-7)-пропионовой к-той. 220 *мг* метилового эфира I (III) восстанавливают 45 *мг* $LiAlH_4$ (1 час, 0°), после хроматографирования на Al_2O_3 из петр. эфира (т. кип. 40—50°) и вымывания эфиром получают (1,4-диметилазулил-7)-метилкарбинол (IV), выход 183 *мг*, голубое масло. Тозилат IV (V) очищают хроматографированием на Al_2O_3 из петр. эфира (т. кип. 40—50°) и вымыванием смесью петр. эфир-эфир (2 : 1); тринитробензолат V, т. пл. 99,5—101,0° (из абс. сп.). К взвеси 38 *мг* $LiAlH_4$ в 2 *мл* абс. эфира добавляют р-р 47 *мг* V в 0,5 *мл* абс. эфира, через 2 часа разлагают влажным эфиром, после хроматографирования на Al_2O_3 из петр. эфира получают II, выход 14,1 *мг*; тринитробензолат, т. пл. 151—152°; пикрат, т. пл. 122—123°. Приведены ИК-спектры I и III. А. Хорлин

23132. Получение ланостерина из бромланостерина. Майентал, Франклин (Preparation of lanosterol from bromolanosterol. Maienthal Millard, Franklin Philip J.), J. Organ. Chem., 1955, **20,** № 12, 1627—1630 (англ.)

$\Delta^{8,24}$-ланостадиенол-3 (I) получен из 24-бром-$\Delta^{8,24}$ ланостадиенола-3 (II) через Li-производное. 13,6 *г* II в 500 *мл* тетрагидрофурана перемешивают с 2,1 *г* Li при ~20° в атмосфере Ar. Через 24 часа добавляют еще 1,5 *г* Li. Общая продолжительность р-ции 72 часа (Li в эфире значительно менее эффективен, а $LiAlH_4$ и C_4H_9Li в эфире вообще не активны). Непрореагировавший Li удаляют и смесь обрабатывают водой. После отгонки р-рителя и перекристаллизации получают I, выход 82,5%, т. пл. 138—140° (из бзл.-CH_3OH), $[\alpha]^{20}$ *D* 59,5° (*c* 8,2 в $CHCl_3$). Получен ацетат II, т. пл. 181—182° (из сп. и этилацетата). В. Черкаев

23133. О фриделине и продукте его восстановления в природных условиях — эпифриделиноле (дополнение). Фриделин и эпифриделинол из *Salix japonica* Thunb. Номомура (Friedelin 及びその天然還元物質 Epifriedelinlo について. 追補. 野々村進), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75,** № 10, 1303—1304 (япон.)

Уточнены константы тритерпеноидов эпифриделинола (I) и ацетилэпифриделинола (II). I, т. пл. 279—282° (из бзл.), $[\alpha]^{23}$ *D* +27,88° (*c* 0,51; в хлф.), II, т. пл. 289—290°, $[\alpha]^{23}$ *D* +38,16° (*c* 0,9172; в хлф.). Приведены ИК-спектры I, II, фриделинола и ацетилфриделинола. Н. Швецов

23134. Строение A_1-баррингенола. Котл, Даунинг, Уоткинс, Уайт (The constitution of A_1-barrigenol. Cole A. R. H., Downing D. T., Watkins J. C., White D. E.), Chemistry and Industry, 1955, № 10, 254—255 (англ.)

Из растений *Pittosporum undulatum* Vent (I), произрастающих в Западной Австралии, выделен A-баррингенол (II), т. пл. 300—302°, $[\alpha]$ *D* +4°, пентаацетат (III), т. пл. 279—280°. Окисление III посредством CrO_3 в CH_3COOH при 20° приводит к соединению $C_{40}H_{58}O_{11}$, т. пл. 317—318, содержащему, судя по УФ-спектру, группировку α, β-непредельного кетона. ИК-спектр III сходен со спектром β-амирина, откуда следует, что II имеет скелет Δ^{12}-олеанена. При бензоилировании в мягких условиях II дает трибензоат, т. пл. 243°, $[\alpha]$ *D* +67,5°, превращенный при окислении CrO_3 в среде H_2SO_4 в α-дикетон $C_{51}H_{58}O_8$ (IV), т. пл. 237—238°. При омылении IV получено желтое соединение (V) с т. пл. 222°, дающее диацетат (VI) $C_{32}H_{46}O_5$, т. пл. 241°. Изучение ИК-спектров IV—VI показывает, что 4 OH-группы II находятся в положениях 15, 16, 27, 28. II образует диизопропилиденовое производное (VII); моноацетат, т. пл. 218—129°. Поскольку оксиметильные группы при $C_{(27)}$ и $C_{(28)}$ аксиальны, факт образования VII указывает на экваториальное положение 15- и 16-OH-групп. Моноизопропилиденовое производное II при окислении дает дикетоальдегид $C_{33}H_{48}O_5$, т. пл. 234—235°, $[\alpha]$ *D* +2°, отщепляющий при действии этанольного HCl (газа) изопропилиденовую группу с образованием диэтилацеталя $C_{34}H_{52}O_6$ (VIII), т. пл. 254° (разл.). Поскольку VIII дает положительную р-цию Циммермана, кетогруппа должна находиться в положении 3. На основании полученных данных авторы предлагают для II ф-лу Δ^{12}-олеаненпентаола-3, 15 α, 16 β, 27, 28 (IIa). Наряду с II из I выделен также питтосапогенин (IX), т. пл. 308—310°. Установлено, что IX имеет состав $C_{30}H_{50}O_6$, а не $C_{30}H_{50}O_7$, как предполагалось ранее (Cornforth J. W., Earl J. C., J. Proc. roy. Soc. NSW, 1938, 72, 249). Л. Бергельсон

23135. Синтез стероидных соединений и родственных им веществ. XXXIII. Простейшие аналоги кортикостероидов. 1. Методы введения диоксиацетоновой, глицериновой и диоксипропанкарбоновой боковой цепей в циклические соединения. Назаров И. Н., Ахрем А. А., Ж. общ. химии, 1956, **26,** № 4, 1186—1201

Описано введение в молекулу циклогексанона диоксиацетоновой и глицериновых цепей при помощи глицидного и бромгидринного методов и диоксипропанкарбоновой цепи дибромкетольным методом. Полученный при гидрировании 1-этинилциклогексанола (I) 1-винилциклогексанол-1 (II) при окислении надуксусной к-той (III) образует 1-этиленоксидциклоге-

ксанол-1 (**IV**), гидролизующийся (разб. CH_3COOH) в β, β-пентаметиленглицерин (**V**). Ацидолиз **IV** лед. CH_3COOH дает 2-ацетат **V** (**VI**), строение которого установлено на основании образования при его окислении CrO_3 в CH_3COOH лишь водорастворимых продуктов. Окисление ацетата **II** (**VII**) при помощи **III** в $CHCl_3$ приводит к получению третичного ацетата **V** (**VIII**), являющегося также продуктом гидролиза ацетата **IV**. Аллильная изомеризация **II** с помощью CCl_3COOH дает циклогексилиденэтанол (**IX**), окисляющийся при помощи **III** в окись **IX** (**X**). При гидролизе **X** образуется **V**. Ацетат **IX** (**XI**) при окислении с помощью **III** дает ацетат **X**, который при гидролизе превращается в 1-ацетат **V**. Аллильная изомеризация **II** при помощи HBr в эфире образует β-циклогексилиденэтилбромид (**XII**), при окислении **III** переходящий в окись (**XIII**). Соответствующий **XII** аллилхлорид (**XIV**) в аналогичных условиях окисляется в окись (**XV**). При нагревании **XV** с CH_3COOK образуется, по-видимому, 1-хлоргидрин **VIII** (**XVI**). При обработке **IV** с CH_3COCl получается, как считают авторы, 2-хлоргидрин **VIII** (**XVII**). Образующийся при обработке **VII** подкисленным водн. р-ром N-бромацетамида 1-бромгидрин **VIII** (**XVIII**) при омылении $Ba(OH)_2$ дает **IV** и **V**. Окисление **XVIII** CrO_3 дает 1-(бромацетил)-1-ацетоксициклогексан (**XIX**), омыляющийся спирт. щелочью в 1-(оксиацетил)-циклогексанол (**XX**). **II** с HBrO дает 1-(α,β-дибромэтил)-циклогексанол-1 (**XXI**), полученный и при бромировании **II** бромом в эфире. Омыление **XXI** дает **XIII**. Ацетат **I** с HBrO образует ацетат 1-(дибромацетил)-циклогексанола-1 (**XXII**), который дебромирован Zn-пылью в

VI VIII, XVI–XVIII XIII, XV

VIII R = R′ = OH; **XIII** R = Br; **XV** R = Cl; **XVI** R = Cl, R′ = OH; **XVII** R = OH, R′ = Cl; **XVIII** R = Br, R′ = OH.

CH_3COOH в ацетат 1-ацетилциклогексанола-1 (**XXIII**). При омылении **XXII** с $Ba(OH)_2$ образуется изомеризацией β-пентаметиленглицериновая к-та (**XXIV**). При действии на **I** HBrO получен 1-α, β-дибромэтилциклогексанол-1 (**XXV**), являющийся по мнению авторов, *транс*-изомером и при нагревании с $Ba(OH)_2$ переходящий в *цис*-изомер (**XXVa**). Последний образуется и при бромировании **I** бромом в сухом CCl_4. Дебромирование **XXV** и **XXVa** Zn-пылью в CH_3—COOH дает **I**, при дегидратации дибромида бисульфатом калия получен бромсодержащий диен, не вступающий в диеновую конденсацию с малеиновым ангидридом. При присоединении HBrO к ацетату диметилэтинилкарбинола (**XXVI**) получен ацетат 1,1-диметил-1-дибромацетилкарбинола (**XXVII**), действием $Ba(OH)_2$ превращенный в β,β-диметилглицериновую к-ту (**XXVIII**). К р-ру 25 *г* **II** в 200 *мл* $CHCl_3$ приливают в течение 20 мин. при 25° 20 *г* 90%-ной **III**, оставляют при 20° на сутки, удаляют р-ритель в вакууме, остаток экстрагируют эфиром и получают **IV**, выход 80%, т. кип. 92,5—93°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4789, d_4^{20} 1,0585. Смесь 2 *г* **IV**, 100 *мл* воды и 5 *мл* CH_3COOH нагревают в течение 3—4 час. до кипения, фильтруют, упаривают в вакууме и выделяют **V**, выход 2,1 *г*, т. пл. 114—114,5° (из эфира). Р-р 25 *г* **IV** в 175 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 10 час. при 70—80°, отгоняют CH_3—COOH в вакууме и получают **VI**, выход 25 *г*, т. кип. 137—139°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4870. К смеси 15 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 55 *мл* пиридина при охлаждении (не выше 20°) прибавляют 10 *г* **V**, оставляют на сутки при ∼ 20°, выливают в холодную воду, подкисляют 62 *мл* HCl, экстрагируют эфиром и выделяют 1,2-диацетат **V**, выход 12 *г*, т. кип. 130—131°/1 *мм*, $n^{18}D$ 1,4670. Смесь 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 5 *мл* пиридина и 3 *г* **V** нагревают 2 часа при 100—110°, получают триацетат **V**, выход 3 *г*, т. кип. 130—131°/2 *мм* $n^{20}D$ 1,4620. К р-ру 11 *г* **IV** в 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 0,1 *г* CH_3COOK, кипятят 4 часа, отгоняют $(CH_3CO)_2O$, получают триацетат **V**, выход 8,2 *г*, и небольшое кол-во ацетата **IV**, т. кип. 96,5—98,5°/2 *мм*, $n^{50}D$ 1,4650. К р-ру 40 *г* **VII** в 200 *мл* $CHCl_3$, при 0° прибавляют 30 *мл* 80%-ной **III**, оставляют при 20° на 3 суток, отгоняют р-рители в вакууме и получают 10 *г* **VII** и 20 *г* **VIII**, т. кип. 137,5—138°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4860. К р-ру 8 *г* **IX**, в 50 *мл* $CHCl_3$ приливают 10 *мл* 80%-ной **III**, оставляют на сутки при 15° и после обычной обработки получают **X**, выход 5 *г*, т. кип. 102°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4790, d_4^{20} 1,0530. К р-ру 12 *г* **XI** (т. кип. 93,5—94°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4735, d_4^{30} 0,9825; получен аллильной изомеризацией **II** при помощи CCl_3COOH) в 75 *мл* $CHCl_3$ прибавляют при ∼20° 15 *мл* 60%-ной **III**, оставляют на сутки при 20° и после обычной обработки получают ацетат **X**, выход 10 *г*, т. кип. 83,5—84°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4672, d_4^{20} 1,0576. Гидролиз 8 *г* ацетата **X** при помощи смеси 250 *мл* воды и 7 *мл* лед. CH_3COOH, как описано для **IV**, дает 1-ацетат **V**, выход 7 *г*, т. кип. 140—143,5°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4840. В р-р 35 *г* **II** в 700 *мл* эфира при охлаждении пропускают HCl до привеса 15 *г*, через 1,5 часа эфирный слой отделяют и получают **XIV**, выход 8 *г*, т. кип. 80°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4950. 21 *г* **XII** окисляют при ∼20° 16 *мл* 80%-ной **III**, как обычно, получают **XIII**, выход 20 *г*, т. кип. 78—78,5°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5040, d_4^{20} 1,3564. Также из 8 *г* **XIV** получают **XV**, выход 6 *г*, т. кип. 68—68,5°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4789, d_4^{20} 1,0887. Смесь 5 *г* **XV**, 50 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *г* CH_3COOK нагревают 30 мин. до кипения, разбавляют 150 *мл* воды, экстрагируют эфиром и получают **XVI**, выход 1 *г*, т. пл. 92,5—93° (из *н*-гексана), т. кип. 110—115°/2 *мм*, $n^{18}D$ 1,4852. К охлажд. смеси 5,6 *г* CH_3COCl и 70 *мл* пиридина прибавляют р-р 10 *г* **IV** в 10 *мл* пиридина, через 2 часа выливают в 250 *мл* холодной воды, обрабатывают при охлаждении HCl, экстрагируют эфиром и выделяют **XVII**, выход 5 *г*, т. пл. 53,5—54° (из изопентана). К охлажд. до —3° смеси 70 *г* ацетамида, 150 *мл* воды и 50 *г* измельченного мела приливают 2,5 часа при т-ре ниже 0° 78 *г* брома, фильтруют в вакууме, к фильтрату добавляют 60 *г* CH_3COONa а и затем 60 *мл* лед. CH_3COOH. К полученному р-ру в течение 5 мин. при +5° приливают 36 *г* **VII** и получают **XVIII**, выход 50 *г*, т. пл. 95—96° (из *н*-гексана). Смесь 10 *г* **XVIII**, 12 *г* $Ba(OH)_2$ и 140 *мл* воды кипятят 2 часа, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, остаток экстрагируют $CHCl_3$ и затем ацетоном и получают из 1-го р-ра 0,1 *г* **V** и 1,5 *г* масла и из 2-го 0,2 *г* **V** и 3,5 *г* масла; маслообразные продукты объединяют и получают **IV**, выход 3 *г*, который при гидролизе дает **V**. 10 *г* **XVIII** окисляют в течение суток при 20° р-ром 15 *г* CrO_3 в 600 *мл* лед. CH_3COOH, получают **XIX**, выход 6,4 *г*, т. кип. 126—127°/3 *мм*, $n^{23}D$ 1,4970. К р-ру 5 *г* **XIX** в 10 *мл* CH_3OH приливают 15 *мл* 10%-ного р-ра KOH в CH_3OH, фильтруют, р-р подкисляют CH_3COOH, упаривают в вакууме, остаток экстрагируют эфиром и из остатка после отгонки эфира выделяют **XX**, выход 0,5 *г*. К водн. р-ру N-бромацетамида (из 70 *г* ацетамида и 40 *мл* брома) добавляют 40 *мл* лед. CH_3COOH и 30 *г* CH_3COONa, приливают 25 *г* **II**, масло отделяют, сушат в эфир. р-ре и выделяют **XXI**, $n^{20}D$ 1,5300, при перегонке в вакууме разлагается. К р-ру 12,8 *г* **II** в 100 *мл* эфира приливают при 20° 18 *г* брома и после обычной обработки получают **XXI**, выход 27 *г*, т. кип. 120—122°/2 *мм* (с частичным разл.). К 90 *г* $Ba(OH)_2$ в 300 *мл* воды добавляют 28 *г* **XXI**, перемешивают 1,5 часа при 65—75°, фильтруют, фильтрат экстрагируют эфиром и получают **XIII**, выход 10 *г*. Из 29 *г* ацетата **I**, аналогично **XXI**, получают **XXII**, выход

58 *г*, т. пл. 53—54° (из петр. эф.). К смеси 20 *г* Zn-пыли и 20 *г* CH_3COONa в 40 *мл* лед. CH_3COOH при охлаждении прибавляют 20 *г* **XXII**, после прекращения разогревания нагревают 15 мин. до 80—85°, нейтрализуют р-ром бикарбоната, экстрагируют эфиром и получают **XXIII**, выход 7,7 *г*, т. кип. 91°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4580; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 155,5—156,5° (из сп.). Смесь 50 *г* **XXIII**, 90 *г* $Ba(OH)_2$ и 700 *мл* воды перемешивают 2 часа при 65°, фильтруют, упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 17%-ной HCl, экстрагируют эфиром и получают **XXIV**, т. пл. 117—118° (из эф.). 2 *г* **XXIV** растворяют в 25 *мл* спирта, содержащего 0,5 *г* HCl (газа), выдерживают 1 час при 20°, кипятят 6 час., отгоняют спирт в вакууме, остаток растворяют в эфире, р-ром бикарбоната и получают этиловый эфир, выход 1,5 *г*, т. пл. 44—45° (из петр. эф.). Смесь 1 *г* **XXIV** в 25 *мл* ацетона с 1% HCl (газа) и 7 безводн. Na_2SO_4 выдерживают 10 суток при ~20°, фильтруют, упаривают досуха, остаток кристаллизуют из изооктана и выделяют ацетонид **XXIV**, выход 0,5 *г*, т. пл. 94—95° (после застывания плавится при 98—98,5°). Смесь 1 *г* **XXIV** в 25 *мл* эфира и 4 *г* CH_3COCl кипятят 3 часа, упаривают в вакууме и получают диацетат **XXIV**, выход 1,2 *г*, т. пл. 97—98° (из эф.). Из 20 *г* **I**, аналогично **XXI**, получают **XXV**, т. кип. 124—124,5°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5687 d_4^{20} 1,7504. При дебромировании Zn из 20 *г* **XXV** выделяют **I**, выход 7 *г*. Смесь 20 *г* **XXV** и 10 *г* $KHSO_4$ нагревают при 28 *мм* и 130° (баня) и выделяют диен, т. кип. 92—94°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5725. Смесь 40 *г* **XXV**, 90 *г* $Ba(OH)_2$ и 300 *мл* воды перемешивают 2 часа при 80—90°, фильтруют, экстрагируют эфиром и получают **XXVa**, выход 29 *г*, т. пл. 72,5—73° (из *н*-гептана). Дебромирование **XXVa** при помощи Zn-пыли дает 70% **I**. Из **XXVI**, аналогично **XXI**, получают **XXVII**, выход 130 *г*, т. кип. 105—106°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5088, d_4^{20} 1,7349. К отфильтрованному р-ру 20 *г* $Ba(OH)_2$ в 400 *мл* воды приливают при охлаждении 10 *г* **XXVII** за 10 мин., через 1 час р-р экстрагируют эфиром, водн. р-р упаривают досуха в вакууме, к остатку солей добавляют 50 *мл* абс. спирта и 10 *г* конц. H_2SO_4 и нагревают на водяной бане 6 час. Смесь фильтруют, нейтрализуют фильтрат р-ром $NaHCO_3$, экстрагируют эфиром и получают этиловый эфир **XXVIII**, выход 3 *г*, т. кип. 70—71°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4415, d_4^{20} 1,0922. Смесь 1,5 *г* последнего и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2 часа, выливают в холодную воду и после обычной обработки выделяют диацетат, выход 1,5 *г*, т. кип. 86—88°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4288, d_4^{20} 1,0864. При обработке бариевой соли **XXVIII**, полученной из 20 *г* **XXVII**, 75 *мл* изобутанола и 18 *г* конц. H_2SO_4 получают 6 *г* изобутилового эфира **XXVIII**. Сообщение XXXII см. РЖХим, 1957, 19311. М. Бурмистрова

23136. Синтез стероидных соединений и родственных им веществ. XXXIV. 9-метил-1,6-дикето-Δ^5-октагидронафталин. Назаров И. Н., Завьялов С. И., Бурмистрова М. С., Гурвич И. А., Шмонина Л. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 441—444

Изучены отдельные стадии описанного ранее (Назаров И. Н, Завьялов С. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 300) процесса приготовления 9-метил-1,6-дикето-Δ^5-октагидронафталина (**I**), исходя из дигидрорезорцина (**II**). Первая стадия, метилирование **II**, проходит лучше всего в водно-ацетоновых р-рах в присутствии поташа или соды, причем образуется смесь метилдигидрорезорцина (**III**), диметилдигидрорезорцина (**IV**) и неизмененного **II**. Вторая стадия, конденсация **III** с метилвинилкетоном (**V**), в присутствии КОН приводит к 2-метил-2-бутанон-3'-ил-1')-циклогександиону-1,3 (**VI**). **V** получали отщеплением CH_3OH от метоксибутанона (**VII**), являющегося продуктом гидратации винилацетилена (**VIII**) в водн. CH_3OH, в присутствии $HgSO_4$. В качестве катализаторов при циклизации **VI** в **I** были испытаны пиперидиновые соли фосфорной (**IX**), а также масляной и капроновой к-т, фосфорнокислый диэтиламин и CH_3COONH_4. Наилучший выход **I** получен при нагревании в вакууме смеси **VI** и **IX**. Гидрирование **I** в эфире, CH_3OH, C_2H_5OH, а также в кислом р-ре в присутствии Pt- и Pd-катализаторов дает главным образом *цис*-9-метил-1,6-дикетодекалин (**X**). Смесь 56 *г* **II**, 34,5 *г* (1 *экв*) K_2CO_3, 150 *мл* воды, 300 *мл* ацетона и 45 *мл* CH_3J перемешивают 4 часа при 60°, отгоняют ацетон в вакууме, выпадающий осадок **III** промывают водой, сушат и получают **III**, выход 42%, т. пл. 209—210°. Маточные р-ры из опытов метилирования 461 *г* **II** экстрагируют эфиром и $CHCl_3$, остаток после удаления р-рителей вымораживают и получают **II**, выход 62,5 *г*, и **IV**, выход 81 *г*, т. кип. 100—102°/11 *мм*, т. пл. 39—40°. Повторным метилированием маточных р-ров можно повысить выход до 50%. Смесь 20 *г* $HgSO_4$, 50 *мл* воды и 700 *мл* CH_3OH нагревают до кипения, пропускают в нее 470 *г* **VIII** за 4 часа при т-ре смеси 60—65° и одновременно приливают по каплям 150 *мл* воды, перемешивают 2 часа при ~ 20°, на следующий день нейтрализуют, фильтруют и разгоняют сначала в вакууме 100—200 *мм*, а затем, повторно, при атмосферном давлении, получают **VII**, выход 93,8%, т. кип. 136—137°, $n^{20}D$ 1,4036. Смесь 145 *г* **VII** и 0,8 *г* *n*-$C_7H_7SO_3H$ нагревают 2 часа в перегонной колбе с дефлегматором при 112—116° и получают 160 *мл* дистиллата, содержащего 97 *г* **V**; семикарбазон, т. пл. 141—141,5°. 160 *мл* этого дистиллата добавляют к смеси 103 *г* **III** и р-ра 2 *г* КОН в 60 *мл* CH_3OH, кипятят 6 час., на следующий день отгоняют CH_3OH в вакууме, разбавляют 60 *мл* воды, экстрагируют эфиром и получают **VI**, выход 133 *г*, $n^{20}D$ 1,4898, который используют без дальнейшей очистки. Смесь 133 *г* **VI** и 10 *г* **IX** (1 *г* H_3PO_4, *d* 1,8 на 2,5 *г* пиперидина) нагревают 3 часа при 92—98° и 26 *мм*, охлажд. смесь ($n^{20}D$ 1,5290) встряхивают с 175 *мл* воды и 100 *мл* C_6H_6. Бензольный р-р промывают р-ром бикарбоната и получают масло, $n^{20}D$ 1,5290, из которого при стоянии выделяется 40 *г* **I**, т. пл. 45—46°; маточный р-р повторно обрабатывают 5 *г* **IX**, как описано выше, и получают еще 52,3 *г* **I**, общий выход 62,5%; монодинитрофенилгидразон, т. пл. 185,5—186° (из этилацетата), $\lambda_{макс}$ 387 *mμ* (в CH_3OH), *бис*-динитрофенилгидразон, т. пл. 238—239° (кипячение со сп. и этилацетатом), $\lambda_{макс}$ 382 *mμ* (в CH_3OH). При гидрировании 0,15 *г* **I** в CH_3OH с $Pd/CaCO_3$ образуется **X**, выход 0,1 *г*, т. пл. 61—63° (из смеси эф.-петр. эф.), *бис*-динитрофенилгидразон, т. пл. 230,5—231,5°. Смесь 2 *г* **I**, 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 50 *мл* CH_3COCl нагревают в ампуле 5 час. при 115—125°, получают, по-видимому, энолацетат **I**, выход 1,6 *г*, т. кип. 115—118°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,5268, окисляется на воздухе. К р-ру 2 *г* **I** в 80 *мл* диоксана добавляют смесь 2 *мл* ортомуравьиного эфира, 2 *мл* диоксана и 2 капель конц. H_2SO_4, нагревают 40 мин. при 100°, получают эфир енольной формы **I** (**XI**), т. кип. 136—140°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5280. При взбалтывании **XI** с 1%-ной HCl на холоду образуется **I**. М. Бурмистрова

23137. Гидролиз 3,5-динитробензоатов. Кастельс, флетчер (The hydrolysis of 3:5-dinitrobenzoates. Castells J., Fletcher G. A.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3245—3246 (англ.)

Описан метод гидролиза 3,5-динитробензоатов (ДНБ), заключающийся в пропускании бензольного р-ра ДНБ через Al_2O_3, предварительно обработанную щелочью. Появление фиолетового окрашивания при контакте р-ра ДНБ с Al_2O_3 показывает, что гидролиз происходит немедленно. Описываемый метод испытан

на многих примерах ДНБ стероидов и тритерпеноидов в кол-вах от 10 *мг* до 5 *г* и во всех случаях получены хорошие результаты. 1 *кг* Al_2O_3 (P. Spence, H.) встряхивают 2 часа с р-ром 100 *г* KOH в 75 *мл* воды. Смесь 220 *мг* холестанола-3β (I), 400 *мг* 3,5-динитробензоилхлорида и 2 *мл* пиридина выдерживают 12 час. при ~ 20° и высаживают ледяной водой 3,5-динитробензоат **I** (**II**), выход 210 *мг*, т. пл. 188,5—190°, $[\alpha]D + 15°$ (*c* 1,4; в хлф.). Р-р 170 *мг* **II** в 3 *мл* бензола адсорбируют на щел. Al_2O_3 (10 *г*), вымывают смесью C_6H_6-эфир (3 : 1, 50 *мл*) и получают **I**, выход 111 *мг*, т. пл. 139—140,5°, $[\alpha]D + 22°$ (*c* 1,0; в хлф.). М. Бурмистрова

23138. Реакция расщепления ацетата окиси 6-этилхолестерина и реакция магнийийодэтила с α-окисью холестерина. Сиота (6-エチルコレステリルアセタートオキシドの開裂反應とコレステリン α-オキシドにヨウ化エチルマグネシウムの作用. 鹽田三千夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку, дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 7, 1116—1119 (япон.)

Полученный из 6-кетохолестанола-3 (I) ацетат Δ^5-6-этилхолестенола-3 (**II**, и спирт **IIa**) превращают в α-окись **II** (**III**) и исследуют гидролиз, восстановление и гидрирование последней. Из α-окиси холестерина (**IV**) получают по Гриньяру 6β-этилхолестандиол-3β, 5 (**V**), 3-ацетат которого при дегидратации дает ацетат Δ^4-6β-этилхолестенола-3, т. пл. 108—109,5° (из CH_3OH). Окисление **V** CrO_3 приводит к образованию 6β-этилхолестанол-5 α-она-3 (**VI**), а дегидратация последнего к Δ^4-6β-этилхолестенону-3 (**VII**). Из 1,6 *г* **I** по Гриньяру получают 1,5 *г* 6α-этилхолестандиола-3β, 6β, т. пл. 175,5—177° (из бзл.), 3-ацетат ((CH_3OH_2)O в пиридине), т. пл. 140—141° (из CH_3OH). Дегидратируют 1,2 *г* ацетата ($SOCl_2$ в пиридине, 1 час), получают 0,8 *г* **II**, т. пл. 81,5—82,5° (из CH_3OH), **IIa** (омыление CH_3ONa), т. пл. 143,5—146,5°. Из 210 *мг* **II** в 15 *мл* эфира и 180 *мг* надфталевой к-ты получают 110 *мг* **III**, т. пл. 139—140° (из CH_3OH). Гидролизуют 80 *мг* **III** в 7 *мл* диоксана 0,5 *мл* воды, 0,25 *мл* 10%-ной H_2SO_4 13 час. при 46°, 5 дней при ~ 20°, получают 30 *мг* 3-ацетата 6α-этилхолестантриол-3β, 5,6β, это же в-во получают из 6-кетохолестандиола-3β,5 по Гриньяру (в бзл.). Гидрируют 110 *мг* **III** в CH_3COOH над 20 *мг* Pt (из PtO_2), получают 3-ацетат 6α-этилхолестандиола-3β,5 (**VIII**), т. пл. 142—144° (из ацетона, хроматографирование), $[\alpha]^{10}D + 13,7°$ (*c* 1,46), это же в-во (25 *мг*) получают при восстановлении 50 *мг* **III** 60 *мг* $LiClH_4$ в смеси C_6H_6 и эфира **VIII** дегидратируют ($SOCl_2$ в пиридине), получают **II**. Из 1 *г* **IV** по Гриньяру (в C_6H_6 14 час. при 80°) получают 800 *мг* **V**, т. пл. 85—95°, ацетат (($CH_3CO)_2O$ в пиридине), т. пл. 150—151° (из ацетона), $[\alpha]^{10}D - 24,6°$ (*c* 1,91). Окисляют 230 *мг* **V** (6 *мл* CH_3COOH, 0,2 *г* CrO_3), получают 40 *мг* **VI**, т. пл. 167—169° (из этилацетата-CH_3OH), обрабатывают $SOCl_2$ в пиридине, получают **VII**, т. пл. 110—111,5° (из CH_3OH; в сп.). Н. Швецов

23139. Об эпоксидировании 6-изопропил, 6-фенил, 6-*n*-толил- и 6-хлорхолестерилацетатов. Сиота (C_6にイソプロピル基, フェニル基, p-トリル基, および鹽素をもつコレステリルアセタート誘導體のオキシド生成反應について. 鹽田三千夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 8, 1243—1245 (япон.)

При действии надфталевой к-ты (**I**) на ацетаты Δ^5-6α-изопропил- и Δ^5-6-α-*n*-толилхолестенолов-3 (**II** и **III**) получают 5,6α-окиси, в то время как из ацетатов Δ^5-6α-фенил и Δ^5-6α-хлорхолестенолов-3 (**IV**) окисей не образуется. Из 0,5 *г* 6-кетохолестанола (**V**) по Гриньяру получают 0,34 *г* 6α-изопропилхолестандиола-3β, 6β. Последний превращают в 3-ацетат (($CH_3CO)_2O$ в пиридине) и дегидратируют $SOCl_2$ в пиридине, получают **II**, т. пл. 63—65° (из эф.-CH_3OH). Р-р 30 *мг* **II** в 1,5 *мл* эфира кипятят с 40 *мг* **I** 1,5 часа, получают 5 *мг* 5,6α-окиси **II**, т. пл. 138—140° (из водн. CH_3OH). Из **V** аналогично получают **III**, т. пл. 119—121°, который превращает в 5,6 α-окись **III**, т. пл. 142—144° (из CH_3OH). **IV** получают из бензоата холестерина нагреванием с $C_6H_5JCl_2$ и последующих омыления и ацетилирования.

Н. Швецов

23140. Синтез конъюгированной урсодезоксихолевой кислоты. Канадзава, Сато (抱合ウルソデスオキシコール酸の合成·金澤定一, 佐藤徹雄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure. Chem. Sec., 1955, **76**, № 4, 463—465 (япон.)

Получен ряд производных урсодезоксихолевой к-ты (I). Смесь 10 *г* **I**, 60 *мл* CH_3OH и 0,1 *мл* H_2SO_4 (или 0,3 *мл* конц. HCl) нагревают час при 50°, оставляют на 25 час. при 13—18°, удаляют CH_3OH, добавляют эфир, оставляют при 0°, получают метиловый эфир **I** (**II**), выход 95,1%, т. пл. 152° (из петр. эф.), $[\alpha^{13}D +$ $+ 58,6°$ (*c* 0,7466; абс. сп.). **II** получен также действием CH_2N_2 на ацетоновый р-р **I**. 13,1 *г* **II**, 11 *мл* абс. спирта и 5,3 *мл* гидразингидрата кипятят 4 часа, упаривают в вакууме, извлекают теплым этилацетатом, получают гидразид **I** (**III**), выход 96%, т. пл. 199—200° (из сп.), $[\alpha]^{17}D + 49,2°$ (*c* 0,5685; диоксан). К смеси 5 *г* **III**, 120 *мл* воды и 0,56 *мл* конц. HCl при 0—2° прибавляют по каплям р-р 0,33 *г* $NaNO_2$ в 3,3 *мл* воды, перемешивают 6 час., получают азид **I** (**IV**). К **IV** в 30 *мл* воды добавляют 8 *г* глицина (**V**) и при 8—12° за 40 мин. 10 *мл* 1 н. NaOH, перемешивают при ~ 20° 1 час, фильтруют, подкисляют разб. HCl, осадок растворяют в водн. щелочи и высаливают Na-соль добавкой NaCl, соль разлагают разб. HCl, извлекают этилацетатом, получают гликоурсодезоксихолевую к-ту (**VI**), выход 39%, т. пл. 226—227° (из сп.), $[\alpha]^{25}D + 45,3°$ (*c* 0,325; диоксан), к-та содержит 1/3 моля H_2O, которая удаляется при сушке при 100°/22 *мм* за 6 час. 4,5 *г* **I** нагревают 4 часа при 60—70° с 10 *мл* 95%-ной HCOOH, добавляют 100 *мл* воды, получают 4,3 *г* формилурсодезоксихолевой к-ты, т. пл. 167—168° (из CH_3OH); 2,9 *г* к-ты смешивают с 5 *мл* $SOCl_2$, оставляют на 1 час при 14—16°, удаляют $SOCl_2$ в вакууме, остаток промывают C_6H_6, получают хлорангидрид формилурсодезоксихолевой к-ты (**VII**). Смесь 7 *г* **VII** 70 *мл* ацетона 15 *г* **V** и 230 *мл* 1 н. NaOH перемешивают 3 часа, добавляют еще 7 *г* **V**, на другой день вводят 300 *мл* 1 н. NaOH и нагревают при 60° 1 час, выделяют, как описано выше, **VI** с выходом 48%. К 8 *г* **VII** в 80 *мл* ацетона добавляют 10 *г* таурина и затем по каплям р-р 21 *г* NaOH в 300 *мл* воды, перемешивают 3 часа, на другой день нагревают час при 60°, подкисляют разб. HCl до pH 2, извлекают эфиром, водн. слой высаливают NaCl, выделившееся в-во промывают подкисленной водой, растворяют в абс. спирте, добавляют эфир, получают тауриноурсодезоксихолевую к-ту выход 71,5%, т. пл. 182—184 (из абс. сп.-этилацетата), $[\alpha]^{27}D + 36,12°$ (*c* 1,163; вода). Л. Яновская

23141. Стероиды. Сообщение 10. Метиловый эфир 1-кето-5 α-этиановой кислоты. Зальман, Тамм (1-Keto-5α-ätiansäure-methylester. Steroide. 10 Mitteilung. Sallmann F., Tamm Ch.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 5, 1340—1366 (нем.)

Описан синтез метилового эфира 1-кето-5α-этиановой к-ты (**I**) из метилового эфира 3-кето-5α-Δ^1-этиеновой к-ты (**II**). Окислением щел. H_2O_2 **II** превращают в метиловый эфир 1,2α-оксидо-3-кето-5α-этиановой к-ты (**III**), образующий при восстановлении посредством $LiAlH_4$ смесь 21-нор-5α-прегнантриола-1α,3α, 20 (**IV**) (преобладает) и его 3β-изомера (**V**). Преимущественное образование **IV** подтверждает правило Фюрста и Скотони (РЖХим, 1954, 49752), согласно которому при гидрировании окисей образуется главным образом эпи-

мер с аксиальной OH-группой. 1-моноацетат V, полученный частичным омылением триацетата V (образуется при ацетилировании V в пиридине), при окислении с CrO_3 и метилировании дает метиловый эфир 1-ацетокси-3-кето-5α-этиановой к-ты, переходящий при хроматографировании на Al_2O_3 в II. Эти превращения показывают, что восстановление 17-$COOCH_3$-группы посредством $LiAlH_4$ и последующее окисление 17-оксиметильной группы с CrO_3 не приводят к изменению конфигурации при $C_{(17)}$. Аналогичный результат получен с метиловым эфиром 3β-окси-5α-этиановой к-ты (VI) и 3α-ацетокси-5α-этиановой к-ты (VII). При ацетилировании V $(CH_3CO)_2O$ в CH_3COOH наряду с 3,20-диацетатом V образуется также значительное кол-во 20-моноацетата, в то время как IV в тех же условиях дает только 20-моноацетат. Окисление 3,20-диацетата V посредством CrO_3 приводит к диацетату 21-нор-5α-прегнандиол-3β, 20-она-1 (VIII), переходящему при хроматографировании на Al_2O_3 в ацетат (IX) Δ^2-21-нор-5α-прегненол-20-она-1 (X), полученный также окислением и последующим хроматографированием из 3,20-диацетата IV. Гидрирование IX приводит к ацетату (XI) 21-нор-5α-прегнанол-20-она-1 (XIa), дающего I при окислении с CrO_3 и последующем метилировании. Проведен ряд предварительных опытов с целью изучения возможности синтеза 5β-изомера I. Бромированием метилового эфира 3-кетоэтиановой к-ты (XII) получают метиловый эфир 2β, 4β-дибром-3-кетоэтиановой к-ты (XIII). При обработке XIII NaJ в ацетоне и последующем дейодировании посредством Zn, вместо ожидаемого метилового эфира 3-кето-Δ^1-этиеновой к-ты (XIV) выделен только метиловый эфир 3-кето-Δ^4-этиеновой к-ты (XV). Синтез XIV удалось осуществить с низким выходом частичным гидрированием метилового эфира 3-кето-$\Delta^{1,4}$-этиадиеновой к-ты (XVI) с отравленным Pd-катализатором. Однако, судя по ИК-спектру, полученный препарат XVI содержал примеси XV. Приведены кривые УФ-спектров I, III, VIII, IX, X и ИК-спектров I, III, IX и XI, а также новые данные об УФ-спектрах XII, копростанона-3, ацетата 8,9 α-оксидо-Δ^{22}-эргостенол-3β-она-7, ацетата 8,14α-оксидо-Δ^{22}-эргостенол-3β-она-7,16,17α-оксидо-Δ^5-прегненол-3β-она-20 (XVII) и его ацетата (XVIIa), 21-ацетата 16,17α-оксидо-Δ^5-прегнендиол-3β, 21-она-20 (XVIII) и соответствующего 3β, 21-диацетата (XIX), 21-моноацетатов и диацетатов Δ^5-прегнендиол-3β, 21-она-20 и прегнандиол-3β, 21-она-20, ацетатов D-гомоандростанол-3β-она-17α и Δ^5-D-гомоандростенол-3β-она-17α и данные об ИК-спектрах XVII—XIX холестанона-1, Δ^2-холестенона-1 и 1,2-оксидохолестанона-3. Сравнение УФ-спектров указанных и ранее изученных аналогичных соединений приводит к следующим выводам: наличие α-окисного мостика по соседству с кетогруппой в 6-членном цикле вызывает значительный сдвиг слабого максимума CO-группы в сторону длинных волн (на 16—18 *мμ* у *A/B-транс*-стероидов и на 14—15 *мμ* в случае *A/B-цис*-изомеров), причем экстинкция не изменяется. В случае 20-кетостероидов наличие 16,17α-окисного мостика приводит к сдвигу максимума на 7 *мμ* в сторону длинных волн, $\lambda_{макс}$ Δ^2-1-кетостероидов (220—222 и 340 *мμ* в эфире; 224—225 и 333 *мμ* в спирте) сдвинуто по сравнению с $\lambda_{макс}$ Δ^1-3-кетостероидов в сторону коротких волн, что, по мнению авторов, объясняется стерич. влиянием 19-CH_3-группы и четвертичного $C_{(10)}$. При переходе от насыщ. *A/B-транс*-1-кетостероидов к *A/B-цис*-изомерам максимум сдвигается (в сторону коротких волн на 4—6 *мμ*. Сравнением ИК-спектров вышеуказанных в-в установлено, что переход от насыщ. 1-кетостероидов к Δ^2-1-кетонам сопровождается сдвигом полосы валентных колебаний CO-группы в сторону длинных волн. Наличие α-окисного мостика по соседству с CO-группой не изменяет полосу валентных колебаний CO-группы, но вызывает появление новых полос [11,46—11,47 (с), 10,79, 11,08—41,09 и 12,57 (сл) μ]. К р-ру 0,5 *г* II в 65 *мл* диоксана добавляют за 15 мин. при 10° одновременно 5 *мл* 8%-ного NaOH и 2 *мл* 29%-ной H_2O_2, перемешивают смесь 1,5 часа и выдерживают 20 час. при 20°. При добавлении воды выпадает III, выход 380 *мг*, т. пл. 192—193° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ +146,2±2° (*c* 0,817). 320 *мг* III восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире (кипячение 3 часа) и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. $CHCl_3$ вымывают IV, выход 80 *мг*, т. пл. 233—234° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{23}D$ +28,7 ± 2° (*c* 0,8925), а вымыванием смесью $CHCl_3$-CH_3OH (99 : 1) выделяют V, выход 160 *мг*, т. пл. 234—235° (из ацетона-эф.). При аналогичном восстановлении 7 *г* III, загрязненного примесями II, получают наряду с IV (0,6 *г*) и V (2,5 *г*) 21-нор-5α-Δ^1-прегнендиол-3ξ, 20, т. пл. 163—165°, $[\alpha]^{24}D$ + 37,5 ± 2° (*c* 1,285). Триацетат V (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 100°, 2 часа) имеет т. пл. 148—149° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{24}D$+15,9±2° (*c* 0,04). Р-р 80 *мг* триацетата V в 2 *мл* CH_3OH, содержащих 3% HCl (газа), выдерживают 24 часа при 20°, добавляют воду, продукт р-ции растворяют в эфире и после обычной обработки выпавшего продукта (здесь и далее «обычная обработка» означает: упаривание в вакууме, обработка эфиром или смесью $CHCl_3$ с эфиром (1 : 3), промывание 2 н. HCl или H_2SO_4, 2 н. Na_2CO_3 и водой, высушивание Na_2SO_4, упаривание) получают 1-ацетат V, выход 50 *мг*, т. пл. 205—206° (из хлор.), $[\alpha]^{24}D$ + 26,2±1,5° (*c* 1,650). 100 *мг* 1-ацетата V в 2 *мл* лед. CH_3COOH окисляют (2 часа) посредством 2,19 *мл* 3%-ного р-ра CrO_3 в CH_3COOH, добавляют несколько капель CH_3OH, выдерживают 30 мин. продукт р-ции метилируют эфир. р-ром CH_2N_2 (0°, 30 мин.), обрабатывают 0,4 *мл* 3%-ного р-ра CrO_3 в лед. CH_3COOH и после обычной обработки и хроматографирования на Al_2O_3 выделяют II (вымывают смесью бзл.-петр. эф.; 1 : 3), т. пл. 194—195° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{21}D$+93,0±1° (*c* 2,44). Смесь 2,5 *г* V, 6 *мл* лед. CH_3COOH и 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 2 часа при 60°, выдерживают 2 дня при 20° и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-эфир (1 : 3 и 1 : 2) вымывают 3,20-диацетат V, выход 900 *мг*, т. пл. 132—133° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +6,7±2° (*c* 0,895), а вымыванием смесью эфир-$CHCl_3$ (97 : 3 и 95 : 5) выделяют 10-моноацетат V, выход 490 *мг*, т. пл. 167—168° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{25}D$ +12,8±2° (*c* 1,034). Триацетат IV (лед. CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$, 1 капля 60%-ной $HClO_4$, 20°, 5 час.), т. пл. 119—119,5° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{22}D$ +39,6±2° (*c* 0,786). 20-моноацетат IV (лед. CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$, 2 часа при 60° и 2 дня при 20°), т. пл. 154—155,5° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{22}D$ +28,7±3° (*c* 0,617). 50 *мг* IV, 0,6 *мл* пиридина и 0,3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ выдерживают 24 часа при 20°, после обычной обработки и хроматографирования на Al_2O_3 (вымывают петр. эф.-бзл.) получают 12 *мг* триацетата IV и 39 *мг* неочищ. 3,20-диацетата IV. 40 *мг* 3,20-диацетата V в 2 *мл* лед. CH_3COOH окисляют 0,33 *мл* 2%-ного р-ра CrO_3 (20°, 12 час.), продукт р-ции хроматографируют на силикатной смеси, смесью C_6H_6-петр. эфир (1 : 3 и 1 : 1) вымывают VIII, выход 25 *мг*, т. пл. 124—125° (из эф.-пентана, $[\alpha]^{23}D$+80±2° (*c* 0,922)). В тех же условиях, но при хроматографировании продукта р-ции на Al_2O_3 160 *мг* 3,20-диацетата V превращают в IX, выход 105 *мг*, т. пл. 115—117° (из эф.), $[\alpha]^{21}D$ +117,8±3° (0,542). Аналогичным окислением и хроматографированием из 39 *мг* неочищ. 3,20-диацетата IV получают 8 *мг* IX и 24 *мг* неидентифицированного аморфного в-ва. Омыление IX (3%-ный р-р HCl (газа) в CH_3OH, 20°, 24 часа) приводит к X, т. пл. 142—147° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{22}D$ +142,7±2° (*c* 1,249). 100 *мг* X гидрируют с PtO_2 в лед. CH_3COOH (1 час),

продукт р-ции окисляют 3,05 *мл* 3%-ного р-ра CrO_3 в CH_3COOH (20°, 16 час.) и метилируют при 0° эфир. р-ром CH_2N_2. После повторного окисления CrO_3 (0,5 *мл* 3%-ного р-ра в лед. CH_3COOH) и обычной обработки выделяют **I**, выход 65 *мг*, т. пл. 155—157° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{22}D$ +157,1±1,5° (*c* 1,431). 64 *мг* **IX** гидрируют с Pd/C в среде циклогексана (2 часа, 10 мин.) до **XI**, выход 50 *мг*, т. пл. 110—111,5° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ + 95,8±2° (*c* 0,853), омыление которого (3%-ный р-р HCl (газа) в CH_3OH, 20°, 24 часа или кипячение (2 часа) с 3%-ным водн. K_2CO_3) приводит к **XIa**, т. пл. 123—126° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{24}D$ + 97,8 ± 1,5° (*c* 1,4025). **XIa** (22 *мг*) получен также гидрированием 35 *мг* **X** с Pd/C в циклогексане. При окислении и метилировании (в условиях синтеза **I** из **X**) 20 *мг* **XIa** дают 12 *мг* **I**. Восстановлением **VI** с $LiAlH_4$ в эфире синтезируют 21-нор-5α-прегнандиол-3β,20, т. пл. 200—201° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{24}D$ +7,6±2° (*c* 0,996); диацетат (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 100°, 3 часа), т. пл. 75—76° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ —0,7±1,5° (*c* 1,596). В тех же условиях 20 *мг* **VII** дают 21-нор-5α-прегнандиол-3α, 20, выход 13 *мг*, т. пл. 230—230,5° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{24}D$ +10,8±3° (*c* 0,716). К р-ру 0,86 *г* **XII** в 80 *мл* лед. CH_3COOH, содержащей 4 капли 30%-ного р-ра HBr в лед. CH_3COOH, добавляют 0,65 *г* Br_2 в 5,6 *мл* лед. CH_3COOH, смесь выдерживают 24 часа и отфильтровывают **XIII**, выход 0,8 *г*, т. пл. 178—179° (из CH_3OH-эф.). Смесь 0,6 *г* **XIII**, 10 *мл* ацетона и 1 *г* NaJ кипятят 20 час., продукт р-ции растворяют в 20 *мл* спирта и кипятят 8 час. с 7 *г* Zn-пыли. После обработки и хроматографирования на Al_2O_3 смесью C_6H_6-петр. эф. (1 : 20) вымывают 55 *мг* неочищ. **XIV**. Дальнейшим вымыванием смесью C_6H_6-петр. эф. (1 : 5) и бензолом выделяют **XV**, выход 91 *мг*, т. пл. 130—133° (из эф.-пентана). Нагреванием 4,6 *г* **XIII** с коллидином (210°, 2 часа) получают **XVI**, выход 1,46 *г*, т. пл. 155—156° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +92,3±2° (*c* 0,832). 200 *мг* **XV** гидрируют с 20 *мг* $Pd/CaCO_3$ в присутствии 0,02 *мл* хинолина (20 час.). Двукратным хроматографированием продукта р-ции на Al_2O_3 выделяют **XIV**, выход 5 *мг*, т. пл. 129—131° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{24}D$ +181,6°, **XII** выход 4,2 *мг*, т. пл. 139—145° (из CH_3OH), и **XV**, выход 3 *мг*, т. пл. 122—127° (из эф.-пентана). [α] *D* определены в $CHCl_3$. Сообщение 9 см. РЖХим, 1957, 11825. Л. Бергельсон

23142. Химическое определение синтетических эстрогенов в фармацевтических препаратах. Гарсия-Мадрид (Valoration quimica de los estrogenos en formas farmaceuticas. Garcia Madrid Hernan), Colegio farmac., 1955, **12**, № 153—154, 149—157 (исп.)

По литературным данным рассмотрен вопрос об активности и хим. строении синтетич. эстрогенов. Приведены спектрофотометрич. калибровочные кривые для определения в фармацевтич. препаратах следующих эстрогенов: диэтилстильбестрола (р-ция с 0,5%-ным молибдатом NH_4 в 10%-ной H_2SO_4, $\lambda_{макс}$ 4200A), гексэстрола (р-ция с 1% спирт р-ром α-нитрозо-β-нафтола, $\lambda_{макс}$ 5200A, пределы определения 5—35γ), диенэстрола (р-ция сочетания с диазотированной сульфаниловой к-той при pH 10, $\lambda_{макс}$ 5200 A), и бензэстрола (р-ция с фосфовольфрамомолибденовым комплексом, $\lambda_{макс}$ 6500A, пределы определения 30—120 γ). Л. Яновская

23143. Получение 17β-метил-Δ⁵-андростенола-3β. Хеллер, Бернстейн (The preparation of 17-β-methyl-Δ^5-androsten-β-ol. Heller Milton, Bernstein Seymour), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1161—1162 (англ.)

При избирательном гидрировании ацетата 17-метил-$\Delta^{5,16}$-андростадиенола-3β (**I**) с последующим омылением получен 17β-метил-Δ^5-андростенол-3β(**II**). Строение **II** подтверждено гидрированием **II** в 17β-метиландростанол-3β (**III**) и окислением **II** по Оппенауэру в 17β-метил-Δ^4-андростенон-3 (**IV**). Показано, что **II** неидентичен с серпостерином, выделенным ранее из *Rauwolfia serpentina* (РЖХим, 1956, 25780). **II** и **IV** не обладают андрогенной активностью. 163 *мг* **I** гидрируют с 5%-ным Pd/C в абс. спирте. Получают ацетат **II** (**V**), выход 106 *мг*, т. пл. 123,5—124,5° (из разб. CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —68° (*c* 0,89). Омыление **V** приводит к **II**, т. пл. 164—165° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ — 63° (*c* 1,055); бензоат **II** (**VI**), т. пл. 193—194° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ — 26° (*c* 1,11). 0,5 *г* **II** окисляют в среде толуола изопропилатом Al в присутствии циклогексанона. Получают 234 *мг* **IV**, т. пл. 109,5—110,5° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ + + 123° (*c* 0,79). 279 *мг* **V** в CH_3COOH гидрируют над Pt до ацетата **III** (**VII**), выход 143 *мг*, т. пл. 98,5—99° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ — 2° (*c* 2,984), который получается также и гидрированием **I** над Pt в CH_3COOH. Приведены данные ИК-спектра **II**, **IV**, **V**, **VI** и **VII**. [α] *D* определены в $CHCl_3$. Г. Сегаль

23144. О некоторых солях сульфата дегидроэпиандростерона. Д'Ало (Su alcuni sali dell'eszere solforico del deidroepiandrosterone. D'Alo F.), Farmaco Ed. scient., 1956, **11**, № 5, 477—483 (итал.)

Приготовлены пиридиновая (**I**), NH_4-(**II**) и Na-(**III**) соли сульфата дегидроэпиандростерона. Смесь 1 *г* дегидроэпиандростерона (**IV**) в 25 *мг* C_6H_6, 1,25 *г* безводн. пиридина, 1,25 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 1 *г* $C_5H_5N \cdot SO_3$ нагревают час при 56—60°, осадок промывают петр. эфиром, сушат в вакууме над H_2SO_4, растворяют в 30 *мл* кипящего $CHCl_3$, охлаждают, фильтруют, добавляют петр. эфир до помутнения, получают **I**, т. пл. 193—194°. Из реакционной смеси после удаления C_6H_6 выделяют ацетат дегидроэпиандростерона. Смесь 1 *г* **IV**, 8 *мл* пиридина, 0,250 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 1,5 *г* $C_5H_5NSO_3$ оставляют при ~20° на 48 час., аналогично вышеописанному выделяют **I** и исходный **IV**. 1 *г* **IV**, 20 *мл* пиридина и 1 *г* сульфамовой к-ты нагревают до 96°, продолжают нагревание при 90—95° 35 мин., фильтруют, упаривают в вакууме до малого объема, растворяют в эфире, фильтруют, удаляют эфир, сушат в вакууме, растворяют в 40 *мл* воды, добавляют 25 *мл* насыщ. р-ра NH_4Cl, содержащего 2% NH_4OH (24 Bé), получают **II**, т. пл. 202—204°. 1 *г* **I** в 50 *мл* CH_3OH нейтрализуют 1 н. метанольным NaOH по лакмусу, затем слегка подщелачивают, фильтруют, упаривают в вакууме до помутнения, добавляют CH_3OH и после нагревания вводят $CHCl_3$, выпадает **III**, т. пл. 185—187°, $[\alpha]^{20}D$ + 10,7° (CH_3OH, *c* 1%). Аналогичным образом **III** получают из **II**. Л. Яновская

23145. Синтез 4-замещенных аналогов тестостерона и изучение их анаболической активности. Камерино, Пателли, Верчеллоне (Synthesis and anabolic activity of 4-substituted testosterone analogs. Camerino B., Patelli B., Vercellone A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3540—3541 (англ.)

Обработка тестостерона щел. H_2O_2 приводит к смеси 4β, 5-оксидоэтиохоланол-17β-она-3 (**I**), т. пл. 156—157°, [α]*D* + 145°, и 4α, 5-оксидоандростенол-17β-она-3 (**II**), т. пл, 147—148°, [α]*D* — 38°. Ацетат **I** (**III**), т. пл. 155—157°, [α]*D* + 130° (хлф.). Ацетат **II**, т. пл. 172—173°, [α]*D* — 62° (хлф.). Конфигурация **I** и **II** выведена на основании сравнения молекулярных вращений. **I** и **II** под влиянием BF_3 претерпевают перегруппировку в Δ^4-андростендиол-4,17β-он-3 (**IV**), т. пл. 222—223°; 17-ацетат **IV** (**V**), т. пл. 194—196°, [α]*D* + 83°. Диацетат хиноксалинового производного **V**, т. пл. 170—172°, [α]*D* + 105°. **I** превращается в ацетоне, содержащем разб. H_2SO_4, в 2α-окситестостерон, т. пл. 160—162°, [α]*D* + 166°; в то время как **II** в этих условиях дает 17-ацетат андростантриол-4β, 5α, 17β-она-3. Обработка **III** HBr, HCl или HF в среде CH_3COOH приводит соот-

ветственно к ацетату 4-бромтестостерона (VI), т. пл. 196—197°, ацетату 4-хлортестостерона (VII), т. пл. 228—230°, [α]D + 118°, или ацетату 4-фтортестостерона (VIII), т. пл. 178—180°. Р-цией **IV** с HCl (газ) в CH_3COOH синтезируют 17-ацетат 4β-хлорандростандиол-5α, 17β-она-3, т. пл. 202—204°, который при нагревании отщепляет воду, давая **VII**. Взаимодействием ацетата **II** с HBr (газ) в CH_3COOH непосредственно получают **VI**. Обработка **I** и **II** разб. HBr в среде $CHCl_3$ или нагревание с KJ в CH_3COOH приводит к тестостерону. Аналогичные превращения проведены также с 11β-окситестостероном, 17α-метилтестостероном, 19-нортестостероном (**IX**), прогестероном, 11β-оксипрогестероном, дезоксикортикостероном, кортизоном. Большинство полученных соединений обладает заметной анаболич. активностью и слабым андрогенным действием. Приведены следующие соотношения анаболич. и андрогенной активности (при ежедневной дозе 500 γ): пропионат тестостерона, 0,28; **VII**, 0,88; ацетат 4-окситестостерона, 0,61; **VIII**, 0,35; циклопентилпропионат **IX**, 0,72; циклопентилпропионат 4-хлор-19-нортестостерона, 1,82; ацетат 4-хлор-19-нортестостерона, 1,6. Г. Сегаль

23146. **Образование комплексов стероидных гормонов с амидами кислот. Швенк, Шталь-Одервальд** (Komplexbildung von Steroidhormonen mit Säureamiden. Schwenk Erwin, Stahl-Oderwald Elsie), Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem., 1956, **303**, № 3-6, 224—229 (нем.; рез. англ.)

Образование комплексов (I) стероидных гормонов (II) с амидами к-т (III) показано термич. методом. По кривым зависимости т-р плавления от весовых соотношений компонентов в сплаве судили о колич. стороне р-ции. Получен в кристаллич. виде **I** тестостерона с формамидом, т. пл. 84—107°. Предполагается, что образование **I** происходит по связи —CO·CH= =CH-группы **II** с —CO·NH-группой **III** и является моделью связи **II** с белками. М. Крехова

23147. **Изучение производных стероидных гормонов. IV. Цветная реакция стероидов, имеющих С-17 окси-группу (дополнение). Вада** (ステロイド系ホルモンの誘導體の研究.第4報. C-17位に水酸基を有するステロイドの呈色反應に就いて．補遺．和田俊洋），藥學雜誌, Якугуку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 5, 595—596 (япон.; рез. англ.)

Изучена зависимость окраски, появляющейся при нагревании ряда стероидов до 95° с 98%-ной HCOOH или 80%-ной HCOOH и HCl (к-той), от их строения. Испытаны эстрадиол-17β (I), эстрадиол-17α (II), этинилэстрадиол-17β, этинилтестостерон, метилтестостерон, метиландростендиол-3β, 17β, тестостерон, ацетат кортизона, прогестерон, холестерин, эстрон. Окраска возникает только при наличии гидроксила при С-17, 20-кето-17-оксистероиды (кортизон, 17α-оксипрогестерон) не окрашиваются, так как восстановление карбонила при С-20 HCOOH идет быстрее, чем р-ция с гидроксилом. Наиболее глубокая окраска у 17α-окси, затем у 17β-окси-17-этинил, 17β-окси-17-метил-, наименее глубокая у 17β-оксистероидов. Так, **I** не окрашивается совсем, а **II** краснеет даже при 6 мин. нагревании. Окраска с Δ^4-3-оксистероидами глубже, чем с Δ^5-3-окси-, наименее глубокая у Δ^4-3-кетостероидов. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 4527. Н. Швецов

23148. **Новый класс биологически активных кортикоидов. Аньелло, Блум, Лобак** (A new class of biologically active corticoids. Agnello E. J., Bloom B. L., Laubach G. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4684—4685 (англ.)

Получен ряд замещ. в цикле D производных кортизона и гидрокортизона (I), являющихся глюкокортикоидами. В результате микробиологич. окисления 11-дезокси-17α-оксикортикостерона (см. РЖХимБх, 1955, 15394) получают 14α-оксигидрокортизон (II), т. пл. 241—242, [α] D +183° (сп.), который действует активнее ацетата **I** при испытаниях на зобной железе и является противовоспалительным средством при ревматоидных артритах. 21-ацетат **II** (**III**), ($(CH_3CO)_2O$ в пиридине), т. пл. 211—212°, [α] D +147°. Строение **II** подтверждают сравнение с Δ^4-прегнентриол-14α,17α,21-дионом-3,20 и окислением **III** CrO_3 до 21-ацетата Δ^4-прегнен-14α,17α,21-триол-3,11,20-триона, т. пл. 262—263°, [α] D 237° (в диоксане), 21-спирт, т. пл. 232—233°, [α] D 210° (в диоксане). При окислении боковой цепи **II** CrO_3 получают Δ^4-андростенол-14α-трион-3,11,17, т. пл. 283—285° (разл.), [α] D +208°, а $NaBiO_3$ Δ^4-андростендиол-11β,14α-дион-3,17, т. пл. 224—226°, [α] D+ +169° (в диоксане), +186° (в хлф.). В результате частичной дегидратации **III** n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6 получают 21-ацетат $\Delta^{4,14}$-прегнадиентриол-11β,17α,21-диона-3,20 (**IV**), т. пл. 253—255° (разл.), [α] D +116° (в диоксане). При окислении CrO_3 **IV** дает 21-ацетат $\Delta^{4,14}$-прегнадиендиол-17α, 21-триона-3,11,20, т. пл. 200—201°, [α] D +121° (в диоксане), а надфталевой к-той — 21-ацетат Δ^4-14α,15α-оксидопрегнентриол-11β,17α,21-диона-3,20 (**V**), т. пл. 229—230°, [α] D +144° (в диоксане); 21-спирт, т. пл. 225—226°, [α] D +159° (в диоксане). **V** дает при окислении CrO_3 21-ацетат Δ^4-14α,15α-оксидопрегнендиол-17α,21-триона-3-11,20 (**VI**), т. пл. 184—186° [α] D +186° (в диоксане). Из **V** и **VI** при действии HCl и HBr (газа) в $CHCl_3$ при 0° и —15° получают 21-ацетаты Δ^4-15β-хлор- и Δ^4-15β-бромпрегнентетрол-11β, 14α,17α,21-дионов-3,20 (**VII** и **VIII**), т. пл. 174—175°, [α] D +110° (в диоксане), 129—131° (разл.), и 21-ацетат Δ^4-15β-хлор- и Δ^4-15β-бромпрегнентриолов-14α,17α,21-трионов-3,11,20, т. пл. 233—234° (разл.), [α] D +106° (в диоксане, 207—209°) (разл.), [α] D +118° (в диоксане). **VIII** нестоек, в результате дегалоидирования скелетным Ni дает **III**. Приведены $\lambda_{макс}$ всех синтезированных в-в, кроме **VIII**. Н. Швецов

23149. **О составных частях коры надпочечников и родственных веществах. Сообщение 91. Альдостерон. Изолирование и свойства. Сообщение 92. Строение альдостерона. Симпсон, Тейт, Ветштейн, Неер, Эйв, Шиндлер, Рейхштейн** (Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe. 91. Mitteil. über Aldosteron. Isolierung und Eigenschaften. 92. Mitteilung. Die Konstitution des Aldosterons. Simpson S. A., Tait J. F., Wettstein A., Neher R., Euw J. v., Schindler O., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 4, 1163—1200, 1200—1223 (**нем.**)

91. Из коры надпочечников крупного рогатого скота и свиней выделен новый гормон альдостерон (I) (электрокортин). Приведен метод колич. определения **I** в экстракте коры надпочечников или крови животного с помощью хроматографии на бумаге. Ацетилированием **I** приготовлены как моноацетат **I** (**II**), так и диацетат **I** (**III**). Показано, что при действии HCl (к-ты) **I** намного скорее изменяется в CH_3OH, чем в воде. При этом получены неизвестное в-во (**IV**) и в-во, имеющее, вероятно, строение (**V**). Для сравнения проведены следующие р-ции: ацетат $\Delta^{4,16}$-прегнадиенол-21-диона-3,20 (**VI**) и 21-ацетат 17-окси дезоксикортикостерона (**VII**) обработкой HCl (к-ты) в CH_3OH превращены в 21,21-диметоксипрогестерон (**VIII**); аналогично 17-оксикортикостерон (**IX**) дает 21,21-диметокси-11β-оксипрогестерон (**X**). Найдено, что **I** сильнее в 100 раз, чем дезоксикортикостерон при испытании на крысах с удаленными надпочечниками. **II** обладает в 1,25 раза, а **III** в 1,35 раза меньшей активностью, чем **I**. Проведены кривые УФ-спектра для **I**, ИК-спектров для **I**, **II**, **III** и **V**. Из 500 *кг* коры надпочечников извлекают 1,2-дихлорэтаном 1759 *г* смеси, которую

встряхивают с пентаном и 30%-ным CH_3OH. Остаток из пентанового р-ра обрабатывают 0,5 н. р-ром HCl (к-ты) и 20%-ным р-ром $KHCO_3$, хроматографируют на кизельгуре (1,4 *кг*), а затем на колонке с измельченной целлюлозой. Выделяют 57 *мг* **I**, двойная т. пл. 104—108° и 154—158° (испр., медленное нагревание, из влажного ацетона-эф.), $[\alpha]^{23}D$ +145,0 ± 2° (*c* 0,9896; ацетон). Частичное ацетилирование **I** приводит к **II**, т. пл. 198—199° (испр., из ацетона-эф.), $[\alpha]^{24}D$ + + 121,7° ± 3° (*c* 0,7105; хлф.). Полным ацетилированием **I** синтезируют продукт, который хроматографируют на Al_2O_3. Бензолом извлекают **III**, т. пл. ~ 70° (CH_3OH, — 10°). Приводится метод определения ацетильных групп переэтерификацией **III** с помощью $CH_3{}^{14}COOH$, а также колориметрич. метод определения ацетильных групп в **II** и **III**. Кипячением **I** (1 час) в 1%-ном р-ре HCl в CH_3OH получают продукт, который хроматографируют на Al_2O_3. Петр. эфиром и бензолом извлекают **IV**, который после сублимации (160°/0,03 *мм*) имеет т. пл. 216—222° (испр., из эф.). Этилацетатом вымывают **V**, который после сублимации (165°/0,03 *мм*) имеет т. пл. 192—196° (испр., из эф.). Обработка **I** слабой HCl (к-той) при 20° (72 часа) также приводит к смеси **IV** и **V**. Кипячением (1 час) 15 *мг* **VI** в 1 *мл* 1%-ного р-ра HCl в CH_3OH получают 8 *мг* **VIII**, т. пл. 80—84° (испр., из эф.-петр. эф.). Аналогично 15 *мг* **VII** дают 7 *мг* **VIII**; 50 *мг* кортизона превращают в 30 *мг* 11-кето-21,21-диметоксипрогестерона, т. пл. 160—163° (испр.); 60 *мг* **IX** переводят в смесь, которую хроматографируют на Al_2O_3. Бензолом и эфиром извлекают 30 *мг* **X**, т. пл. 133—134,5° (испр., из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{23}D$ + 219 ± 2° (*c* 0,9497; хлф.). Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1955, 4467.

92. Установлено, что альдостерон (**I**) представляет собой 18-оксокортикостерон. При окислении **I** $NaJO_4$ или CrO_3 получено нейтр. в-во, являющееся, судя по ИК-спектру и хим. превращениям циклич. 18→ 11-ацеталем 20 → 18-лактона Δ^4-11β-окси-18-оксо-3-кетоэтиеновой к-ты (**II**). Гидрирование **II** с Pt приводит к смеси в-в, из которой был выделен 3-ацетат циклич. 18→11-ацеталя 20→18-лактона 3β, 11β-диокси-18-оксо-5α-этиановой к-ты (**III**). При восстановлении по Кижнеру **III** дает известную 3β, 11β-диокси-5α-этиановую к-ту (**IV**), наряду с аномальными продуктами р-ции: 20 → 18 лактоном 3β, 11β 18-триокси-5α-этиановой к-ты (**V**) (в чистом виде не выделен) и 18→ 11-лактоном 3β, 11β-диокси-5α-этиандиовой-18, 20 к-ты (**VI**). При окислении с CrO_3 **V** дает лактон 18-окси-3,11-дикето-5α-этиановой к-ты (?) (**VII**), метиловый эфир **IV** образует метиловый эфир 3,11-дикето-5α-этиановой к-ты (**VIII**), а метиловый эфир **VI** превращается в метиловый эфир 18→ 11-лактона 11β-окси-3-кето-5α-этиановой к-ты (**IX**). Окисление 21-ацетата **I** с CrO_3 приводит к 21-ацетату (**X**) 18→ 11-лактона Δ^4-прегнендиол-11β, 21-он-3-овой-18 к-ты (**XI**), образующему при окислении с $NaJO_4$ 18 →11-лактон Δ^4-11β-окси-3-кетоэтиендиовой-18,20 к-ты (**XII**). При каталитич. гидрировании **XII** дает **VI**, идентичный продукту восстановления **III**. Авторы считают, что образование **V** и **VI** при восстановлении **III** по Кижнеру объясняется побочной р-цией диспропорционирования по Канниццаро. Это предположение подтверждается тем, что изодигитоксигенин (**XIII**) при восстановлении по Кижнеру наряду со стереоизомерными 3β, 14β-диоксинорхолановыми к-тами (**XIVa**) и (**XIVб**) дает также и известную изодигитоксигеновую к-ту (**XV**). Изомеры **XIVa** и **XIVб**, вероятно, отличаются друг от друга конфигурацией при $C_{(20)}$. Хороший выход **II** и **X** при окислении **I** и его 21-ацетата свидетельствует о том, что в р-ре эти соединения существуют не в виде свободных альдегидов, а в форме циклич. полуацеталей. В противном случае **I** и его ацетат при окислении с CrO_3 дали бы 11-кетосоединения, так как известно, что 11β-оксистероиды легко окисляются CrO_3. 20 *мг* кортизона в 2 *мл* CH_3OH и 3,6 *мл* р-ра, содержащего ~10 *мг* $NaJO_4$/*мл* (pH 3—4), выдерживают 3 часа при 20° в темноте, р-ритель удаляют в вакууме, добавляют H_2SO_4 до pH 1, экстрагируют $CHCl_3$-эфиром и получают Δ^4-17-окси-3,11-дикетоэтиеновую к-ту, выход 19,4 *мг*, т. пл. 273—277° (из ацетона-эф.); метиловый эфир, т. пл. 224—227°. Из водн. слоя выделен CH_2O в виде соединения (**XVI**) с димедоном. Аналогично окисляют 7 *мг* гидрата **I** с 1,28 *мл* р-ра $NaJO_4$. Из водн. слоя выделяют 0,4 *мг* кристаллич. смеси кислых продуктов и CH_2O (в виде **XVI**). Из $CHCl_3$-эфирного (1 : 3) экстракта получают 4,5 *мг* **II**, т. пл. 309—315° (разл.; из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}{}_D$ + 121,2 ± 2° (*c* 0,9154). **II** получен также окислением маточных р-ров от **I** с $NaJO_4$ и (с плохим выходом) окислением **I** 2%-ным р-ром CrO_3 в лед. CH_3COOH. 7,3 *мг* 21-ацетата **I** при окислении 2%-ным р-ром CrO_3 в лед. CH_3COOH при 20° дают **X**, выход 5,5 *мг*, т. пл. 193—194° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{24}{}_D$ + 117,2 ± 3° (*c* 0,6186). 150 *мг* $\Delta^{5,16}$-3β-оксиэтиадиеновой к-ты (**XVII**), т. пл. 257—262°, 0,35 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и р-р 20 *мг* Na в 0,6 *мл* спирта нагревают в запаянной ампуле 15 час. до 185°, затем добавляют 10 *мл* воды, CH_3OH отгоняют в вакууме, а остаток экстрагируют $CHCl_3$-эфиром. Из экстракта после хроматографирования на Al_2O_3 получают неидентифицированные кристаллы с т. пл. 116—121°, 136—138° и 236—246° (разл.). Из водн. слоя после подкисления, экстракции $CHCl_3$, метилирования и ацетилирования выделяют 4 *мг* метилового эфира ацетата **XVII**, т. пл. 157—159°. Подкисленный водн. р-р упаривают в вакууме и получают 45 *мг* N-содержащего в-ва, т. пл. 246—255° (разл.). В аналогичных условиях метиловый эфир **IV** и ацетат Δ^5-3β-оксиэтиеновой к-ты не изменяются. 200 *мг* **XIII**, 3 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и р-р 200 *мг* Na в 10 *мл* спирта нагревают в запаянной ампуле 16 час. при 178°, спирт отгоняют в вакууме, остаток растворяют в воде и экстрагируют $CHCl_3$. Водн. слой подкисляют, экстрагируют $CHCl_3$-эфиром (1 : 3), экстракт упаривают, вновь растворяют в $CHCl_3$-эфире и промывают 2 н. р-ром Na_2CO_3 и водой. Из объединенного водн. р-ра после метилирования, ацетилирования и хроматографирования на Al_2O_3 выделяют метиловый эфир ацетата **XIVa**, выход ~23%, т. пл. 125—126° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{25}_D$ + 11,4 ± 2° (*c* 1,0187 в $CHCl_3$), метиловый эфир ацетата **XIVб**, выход ~ 5%, т. пл. 170—171,5° (из ацетона-пентана), $[\alpha]^{25}_D$ + 9,7 ± ± 1,5° (*c* 1,4528), и метиловый эфир ацетата **XV**, выход ~ 9%, т. пл. 149—152° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{25}_D$ — — 33,7 ± 1,5° (*c* 1,6446). В других аналогичных опытах выделены метиловый эфир **XIVa**, т. пл. 123°, $[\alpha]_D$ + 7,8°, и метиловый эфир **XV**, т. пл. 183°, $[\alpha]_D$ —40,8°. 9,692 *мг* **II** в 2 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют с 5 *мг* PtO_2. После

обработки получают смесь кристаллов (**XVIII**), т. пл. 222—265° (разл.). 10,2 *мг* **XVIII** восстанавливают по Кижнеру как указано выше (нагревают 14 час. при 148°). Продукт разделяют на нейтр. в-ва (2,43 *мг*) и смесь к-т (7,8 *мг*), из которой после метилирования выделяют метиловый эфир **VI**, выход 3,6 *мг*, т. пл. 232—236° (из ацетона-эф.-пентана), $[\alpha]^{25}_D + 81{,}5 \pm 6°$ (*c* 0,362). 3,5 *мг* последнего в 0,5 *мл* лед. CH_3COOH окисляют 2%-ным р-ром CrO_3 в лед. CH_3COOH (0,09 *мл*). Через 2 часа при 20° добавляют 1 каплю CH_3OH и оставляют смесь на 2 часа. После обработки получают **IX**, выход 2,2 *мг*, т. пл. 209—211° (из эф.), $[\alpha]^{25}_D + 102 \pm 8°$ (*c* 0,2528). **XVIII** (из 20,1 *мг* **II**) ацетилируют, продукт растворяют в $CHCl_3$-эфире (1 : 3), р-р промывают, последовательно разб. HCl, водой, р-ром $KHCO_3$ и водой, упаривают и получают **III**, выход 7,1 *мг*, т. пл. 218°→225° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}_D 0 \pm 4°$ (*c* 0,5246; в $CHCl_3$). Из маточных р-ров выделяют 0,4 *мг* неидентифицированного в-ва («препарат 881») с т. пл. 210—221° (из CH_3OH-эф.). 9,2 *мг* **III** и 0,12 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ нагревают 1,5 часа при 100°, затем добавляют р-р 11 *мг* Na в 0,5 *мл* спирта и смесь нагревают в запаянной ампуле 14 час. при 151°. Продукт реакции (**XIX**) разделяют на нейтр. фракцию и смесь к-т, из которой после метилирования получают метиловый эфир **VI**, выход 1,7 *мг*. Из маточных р-ров последнего после ацетилирования и хроматографирования на Al_2O_3 выделяют метиловый эфир 3-ацетата **VI**, выход 1,018 *мг*, т. пл. 194—195° (из эф.-пентана), $^{26}_D + 64{,}1°$ (*c* 0,4839), и метиловый эфир 3-ацетата **IV**, выход 1,053 *мг*, т. пл. 199—201° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{24}_D + 52{,}2 \pm 8°$ (*c* 0,2395; в ацетоне). При окислении **XIX** с CrO_3 в лед. CH_3COOH и хроматографировании нейтр. продукта р-ции на Al_2O_3 получают **VII**, т. пл. 275°→290° (из ацетона-эф.), ИК-спектр (в хлф.) 5,61, 5,77 μ. Омыление **X** (6,3 *мг*) р-ром 7 *мг* $KHCO_3$ в 0,235 *мл* воды и 1 *мл* CH_3OH (18°, 48 час.) приводит к **XI**, выход 3,5 *мг*, т. пл. 203—218° (из ацетона-эф.), и к кислому продукту с т. пл. 273—288° (разл.; из ацетона), метиловый эфир не кристаллизуется. 5,8 *мл* **XI** в 0,6 *мл* CH_3OH окисляют (20°, 1 час 15 мин.) р-ром $NaJO_4$ (1,2 *мл*) как указано выше при синтезе **II**. После обработки получают 3 *мг* нейтр. в-в и 2,8 *мг* **XII**, т. пл. 310—320° (разл.; из ацетона-эф.); метиловый эфир, т. пл. 219 и 225° (из ацетона-эф.). 1,7 *мг* последнего при гидрировании с PtO_2 в лед. CH_3COOH дают метиловый эфир **VI**, выход 1,1 *мг*. Приведены кривые ИК-спектров **II**, **IV**, метилового эфира 3-ацетата **VI**, **VIII** и **IX**; [α] *D* определены в $CHCl_3$. Л. Бергельсон

23150. Исправления к статье: Шиндлер «Глюкозиды и агликоны. Сообщение 140. 11-дегидродиварикозид и декозид (С-дегидрокаудозид)» (Errata Schindler O.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 2, 556 (нем.)

К РЖХим, 1956, 32602. В статье указано... Бруттоформула декогенина $C_{23}H_{30}O_6$; должно быть $C_{23}H_{30}O_5$.

23151. Изучение сапонина плодов *Camellia japonica* L. III. Окисление сапогенина и его производных. Такамура (つばき實のサポニンの研究. 第 3 報. サポゲノール並びに誘導體の酸化. 高村圭一), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 6, 645—649 (япон.; рез. англ.)

Показано, что сапогенин (**I**), выделенный из камелии (см. сообщение II, РЖХимБх, 1957, 495), является тритерпеном ряда β-амирина и имеет 4 вторичноспиртовых группы. При окислении **I** CrO_3 получают тетракетон $C_{30}H_{42}O_4$ (**II**), а аналогичное окисление изопропилиденсапогенина (**III**) приводит к образованию дикетона $C_{33}H_{50}O_4$ (**IV**). При окислении диацетата **III** SeO_2 так же, как и при окислении β-амирина происходит дегидрирование и получают диен $C_{33}H_{56}O_6$ (**V**). Окисляют 1 моль **I**, 4,5 моля CrO_3 в лед. CH_3COOH 2 часа при 30°, получают **II**, т. пл. 254—258° (разл., из сп.), $[\alpha]^{18}D$ 0° (*c* 0,405; хлф.); моносемикарбазон, т. пл. 240—241° (разл., из сп.). **III** окисляют 2,5 моля CrO_3 при 40—60° 3 часа, получают **IV**, т. пл. 240—245° (из сп.), $[\alpha]^{18}D + 113{,}2°$ (*c* 0,265; хлф.). Когда окисляют **III** 20 час. при 18°, получают также **II**. Окисляют 500 *мг* **III** в 30 *мл* лед. CH_3COOH 500 *мг* SeO_2 3 часа, получают **V**, т. пл. 234—234,5° (хроматографируют в бзл. на Al_2O_3), $[\alpha]^{18}D$ 0° (*c* 0,135; в хлф.). Приведены УФ-спектры **V** и диенов: $C_{30}H_{50}O_4$, т. пл. 232,5—233°, полученного окислением метилового эфира ацетилолеаноловой к-ты, т. пл. 218—219°, из ацетата β-амирина и диена из диацетата эритродиола. $\lambda_{макс}$ всех этих в-в 251 $m\mu$. Приведены также ИК-спектры **II** и **III**. Н. Швецов

23152. Изомерия смилагенина и сарсасапогенина по $C_{(25)}$. Шир, Костик, Мозеттиг (The C-25 isomerism of smilagenin and sarsasapogenin. Scheer Irving, Kostic Robert B., Mosettig Erich), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 641—646 (англ.)

Показано, что смилагенин (**I**) и сарсасапогенин (**II**) различаются конфигурацией при $C_{(25)}$, а не при $C_{(22)}$. Так, обработка **I** и **II** $(CH_3CO)_2O$ обратимо приводит к псевдосмилагенину (**III**) и псевдосарсасапогенину (**IV**) соответственно. Окислением **III** получен Δ^{16}-прегнендион-3,20 (**V**) и (—)-α-метилглутаровая к-та (**VI**), тогда как **IV** дал при этом **V** и (+)-α-метилглутаровую к-ту (**VII**). Гидрирование **III** привело к дигидропсевдосмилагенину (**VIII**), а **IV** к дигидропсевдосарсасапогенину (**IX**). Восстановлением **I** был получен тетрагидросмилагенин (**X**), а **II** — тетрагидросарсасапогенин (**XI**). Гидрированием же **I** был превращен в дигидросмилагенин (**XII**), а **II** в дигидросарсасапогенин (**XIII**). Наконец, восстановлением 26-тозилатов **XII** (**XIIa**) и **XIII** (**XIIIa**) был получен один и тот же 16,22-эпоксикопростанол-3β (**XIV**). Аналогичные соот-

I, **IV** R = CH_3, R′ = H; **II**, **III** R = H, R′ = CH_3;
XII R = R″ = H, R′ = CH_3; **XII a** R = H, R′ = CH_3, R″ = $O_2SC_6H_4CH_3$; **XIII** R = CH_3, R′ = R″ = H; **XIII a** R = CH_3, R′ = H, R″ = $O_2SC_6H_4CH_3$

ношения могут быть, по-видимому, распространены на диосгенин и ямогенин, тигогенин и неотигогенин, юккагенин и лилагенин, что подтверждается сравнением констант указанных соединений. **I** (т. пл. 187—188° (из водн. сп.), $[\alpha]D - 66°$) был получен омылением ацетата **I**. Ацетилированием 30 *г* **II** $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (18 час., 20°) было получено 28 *г* ацетата **II**, т. пл. 143—144°, $[\alpha]D - 70°$, который при омылении спирт. KOH (180°, 50 мин.) дал 22,2 *г* **II**, т. пл. 198—199° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]D - 75°$. Обработка 4 *г* **I** $(CH_3CO)_2O$ (195—200°, 8 час.) с последующим омылением привела к 1 *г* **III**, т. пл. 158—161° (из этилацетата), $[\alpha]D + 24°$, диацетат **III**, т. кип. 140° при 0,001 *мм*, $[\alpha]D + 8{,}3°$, *бис*-3,5-динитробензоат **III**, т. пл. 176—178° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]D + 19°$. Аналогичная обработка 5 *г* **II** привела к 2,04 *г* **IV**, т. пл. 167—169° (из этилацетата), $[\alpha]D + 12°$, диацетат **IV**, т. кип. 150° при 0,001 *мм*, $[\alpha]D - 5{,}8°$, *бис*-3,5-динитробензоат **IV**, т. пл. 192—194° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]D + 29°$. Когда 0,1 *г* **IV** обрабатывался HCl (к-той) в $CHCl_3$ (20°,

45 мин.), то было получено 0,09 *г* **II**, т. пл. 194—197°, [α]*D* — 73°. Подобные же результаты были получены при кипячении **IV** со спирт. HCl. Обработка **III** HCl (к-той) в $CHCl_3$ привела к **I**, т. пл. 186—188°. При обработке 1 *г* **III** вначале CrO_3 в CH_3COOH (30°, 45 мин.) и затем KOH в *трет*-C_4H_9OH (20°, 3 часа), получено 0,11 *г* **V**, т. пл. 194—196° (из ацетона), и 0,021 *г* **VI**, т. пл. 75,5—81° (из эф.-C_5H_{12}), [α]*D* — 19,9° (сп.). Соответственно 1 *г* **IV** при аналогичной обработке дал 0,20 *г* **V**, т. пл. 194—197° (из ацетона) и 0,015 *г* **VII**, т. пл. 78,5—81°, [α]*D* + 18° (сп.). Подобное же окисление 0,9 *г* ацетата **III** привело к 0,16 *г* прегнантриола-3β, 16β, 20β (**XV**), т. пл. 236—240°, [α]*D* + 31,1° (сп.), а 0,9 *г* ацетата **IV** к 0,18 *г* **XV**, т. пл. 233—239°, [α]*D* + 31,5° (сп.). 0,2 *г* **III** гидрировались на PtO_2 в CH_3COOH (20°, 15 мин.) в 0,15 *г* **VIII**, т. пл. 159—161° (из этилацетата), [α]*D* — 1,8°, диацетат **VIII**, т. пл. 97—98° (из CH_3OH), [α]*D* — 4,3°, дибензоат **VIII**, т. пл. 153—155° (из эф.-CH_3OH), [α]*D* ± 0°. В то же время 1 *г* **IV** при гидрировании дал 0,64 *г* **IX**, т. пл. 167—170°, [α][20]*D* — 7,5°, диацетат **IX**, т. пл. 93,5—95,5°, [α]*D* — 1,8°, дибензоат **IX**, т. пл. 129—131°, [α]*D* + 3,1°. Путем восстановления 1 *г* **I** Zn и HCl получено 0,6 *г* **X**, т. пл. 193—195°, [α]*D* + 39,4° (сп.), + 44,5° (пиридин), триацетат, жидкость [α]*D* + 58,4°, трибензоат, т. пл. 130—131° (эф.-CH_3OH), [α] *D* + 37,8°, три-*n*-хлорбензоат, т. пл. 182—183,5° (из эф.-CH_3OH), [α]*D* + 43°. Подобным же путем из 1 *г* **II** получено 0,6 *г* **XI**, т. пл. 192,5—194°, [α]*D* + + 33,6° (сп.), + 36,5° (пиридин), триацетат, жидкость, [α] *D* + 55,7°, трибензоат, т. пл. 135—136° (эф.-CH_3OH), [α]*D* + 40,4°, три-*n*-хлорбензоат, т. пл. 127—129° (из эф.-CH_3OH), [α]*D* + 37,7°. При гидрировании 1,25 *г* **I** на PtO_2 в CH_3COOH (20°, 90 мин.) образовывалось 0,73 *г* **XII**, т. пл. 164—165,5° (из этилацетата), [α]*D* + 3,0°, диацетат, т. пл. 91—93° (из CH_3OH при 0°), [α]*D* — 1°, дибензоат, т. пл. 138—140,5° (из эф.-CH_3OH), [α]*D* + +2,1°. Аналогично, 2 *г* **II** гидрировались в 1,23 *г* **XIII**, т. пл. 166—168° (из этилацетата), [α]*D* — 4°, диацетат, т. пл. 68—69° (из CH_3OH при —20°), [α]*D* — 3,1°, дибензоат, т. пл. 95,5—98° (из эф.-CH_3OH), [α]*D* + 3°. Обработкой 1,5 *г* **XII** *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в пиридине (—6°, 1 час; 0°, 1 час; 20°, 12 час.) и хроматографированием на флоризиле получен **XIIa**, т. пл. 134—135,5° (из эф.-петр. эф.), [α]*D* — 4,6°. Подобным же методом из **XIII** был получен **XIIIa**, т. пл. 131—133° (из эф.-петр. эф.), [α]*D* + 0°. При кипячении с $LiAlH_4$ в C_6H_6 и эфире (12 час.) неочищ. **XIIa** (или **XIIIa**) восстанавливался (после хроматографирования) в **XIV**, выход 0,68 *г*, т. пл. 137—139° (из водн. ацетона), [α]*D* — 4,0°, ацетат, т. пл. 91—93° (из водн. CH_3OH), [α]*D* — 5°, бензоат, т. пл. 138—140° (из эф.-CH_3OH), [α]*D* + 1°. Все [α]*D*, кроме отмеченных, определены в $CHCl_3$ при 20°. В статье приводятся спектральные характеристики и кривые спектров полученных соединений.

А. Камерницкий

23153. Сапонины японских растений сем. *Dioscoreaceae* II. Нерастворимые в воде сапонины из *Dioscorea nipponica* Makino, D. gracilima Miq. **и** D. tenuipes Franch et Sav. **III. Хроматография на бумаге диосцина и некоторых родственных ему соединений. Цукамото, Кавасаки, Нараки, Ямаути. IV. Грациллин, новый глюкозид диосгенина из** *Dioscorea gracillima* Miq. **Цукамото, Кавасаки** (邦產ヤマノイモ科植物のサポニンに就にて. 第 2 報. ウチワドコロ○タチドコロ及びヒメドコロの水不溶性サポニン.第 3報. Dioscin 及び數種の關連化合物のペーパークロマトグラフイー○塚本赳夫, 川崎敏男, 楢木昭典,山内辰郎.第4 報.タチドコロの新ジオスゲニン配糖體,Gracillin に就いて. 塚本赳夫, 川崎敏男), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 9, 984—987; № 10, 1097—1100; 1127—1129 (япон.; рез. англ.)

II. Из размолотого корневища *Dioscoreaceae* экстракцией CH_3OH выделены не растворимые в воде стериновые сапонины. При очистке этих сапонинов хроматографией на Al_2O_3 при вымывании смесью $CHCl_3$-CH_3OH (5 : 1) выделен, в качестве главного компонента, диосцин (**I**), идентифицированный по константам и по константам ацетата. Аналогичной очисткой сапонинов из *D. tokoro* также получен **I**. Все образцы **I** при гидролизе образуют диосгенин, глюкозу и рамнозу (см. сообщение I РЖХим, 1956, 47091).

III. При хроматографировании на бумаге **I** и некоторых родственных ему соединений применяли различные проявляющие р-рители и окрашивающие средства. Найдены условия выделения и определения **I** в присутствии небольшого кол-ва других сапонинов. Не растворимые в воде сапонины из *Dioscorea nipponica, D. gracillima* (**II**) и *D. tenuipes* разделены хроматографией на три фракции. Они состоят главным образом из **I** и небольшого кол-ва неизвестных в-в; **II** содержит небольшое кол-во в-ва с т. пл. 293° (разл.; неиспр.); ацетат, т. пл. 203—204° (неиспр.).

IV. Из *D. gracillima* выделен в чистом виде грациллин (**III**), т. пл. 290—293°, встречающийся в небольшом кол-ве вместе с **I**. **III** является глюкозидом диосгенина. Подобно **I** он содержит глюкозу и рамнозу. Однако число и расположение сахаров у него иные, чем у **I**.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 2032. K. Kitsuta

23154. Горькие вещества семян *Corchorus olitorius* L., **«корхоргенин» — новый сердечный агликон. Чакрабарти, Сен** (Bitter constituents of the seeds of *Corchorus olitorius* L., «Corchorgenin» — A new cardiac-active aglycone. Chakrabarti Jiban R., Sen Nirmal K.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 9, 2390—2392 (англ.)

Из 3 *кг* обезжиренных семян джута *Corchorus olitorius* L., произрастающего в западной Бенгалии (Индия) экстракцией спиртом в аппарате Сокслета (10—12 час.) выделены рафиноза (2,5%), т. пл. 74—75° (из сп.), [α][31]*D* + 102,4° (*с* 4,124; вода), и горькое в-во, водн. р-р которого очищали 15%-ным р-ром ацетата свинца обычным путем. Полученный продукт, т. пл. 172—175° (разл., из CH_3OH), хроматографировали в этилацетате на осажденном $ZnCO_3$. Из **IV—VII** фракций выделено в-во — корхоргенин (**I**) $C_{23}H_{32}O_6$, т. пл. 227° (из этилацетата), [α][21]*D* + 90° (*с* 1,0125; сп.). **I** растворим в спирте, CH_3OH и C_5H_5N; плохо растворим в воде, $CHCl_3$ и C_6H_6, не растворим в эфире; дает красное окрашивание с зеленой флуоресценцией с конц. H_2SO_4, не окрашивается от $FeCl_3$. Не гидролизуется 2,5%-ной HCl в CH_3OH, 2%-ной H_2SO_4, 0,01 н. HCl в ацетоне, причем или возвращается в неизмененном виде или осмоляется. Углевод при этом не отщепляется, чем доказывается, что **I** является генином, а не гликозидом. **I** изомерен со строфантидином (**II**) и корхортоксином (**III**). В противоположность **II**, не реагирует с NH_2OH и $C_6H_5NHNH_2$, причем 99% **I** возвращаются обратно. УФ-спектр **I** также указывает на отсутствие CO-группы. **I** не содержит алкокси- и свободной COOH-групп. Присутствие α, β-ненасыщ. лактонного кольца показано положительной пробой Легаля, восстановлением реактива Толленса и спектром поглощения. Получен моноацетат **I**, т. пл. 240—242° (из сп.), который гидролизом 2%-ной $KHCO_3$ в CH_3OH был снова превращен в **I**. Действием 5%-ного KOH в CH_3OH (20°, 3 часа) **I** превращен в изокорхоргенин, $C_{23}H_{32}O_6$, т. пл. 200° (из разб. сп.). При фармакологич. испытании **I** оказывает действие, подобное наперстянке; на кошках более активен, чем **II** и **III**. В. Мерлис

23155. Исследование алкалоидов растения *Leontice Ewersmannii* B. G. E. **IV. Строение алкалоида таспина. Платонова Т. Ф., Кузовков А. Д.,**

Шейнкер Ю. Н., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 9, 2651—2656

Продолжено изучение строения таспина (I), где R = $(CH_2)_2N(CH_3)_2$ (см. РЖХим, 1955, 29042; 1956, 54587). При окислении I CrO_3 получена β-диметиламинопропионовая к-та (II). При гофманском распаде йодметилата I происходит отщепление $(CH_3)_3N$ и образуется дикарбоновая к-та, $C_{18}H_{16}O_8$ (III). После метилирования III CH_2N_2 и гидролиза полученного эфира (IV) выделена О-диметил-III (V). Последняя окисляется $KMnO_4$ до 2′,3′,5,6-тетраметоксидифенилтрикарбоновой-2,3,6′ к-ты (VI), ранее полученной Киселевым В. В. и Коноваловой Р. А. (Ж. общ. химии, 1952, 22, 2223). Наличие в III 2 COOH и 2 фенольных OH и отсутствие этих групп в I указывает на присутствие в I двух лактонных групп. ИК-спектр I имеет только одну карбонильную полосу 1728 $см^{-1}$, следовательно, обе лактонные группы в I являются δ-лактонными и могут быть образованы COOH и OH-группами, стоящими в разных ядрах. Положение и

характер лактонных групп подтверждены при сравнении УФ-спектров I, таспиновой к-ты (ссылку см. выше) и ее монолактона. Ядра дифенила в молекуле I закреплены в фиксированную плоскостную систему, что может быть вызвано только наличием лактонных групп. На основании полученных данных установлено строение I и продуктов его расщепления. III является 2′,6-окси-3′,5-диметокси-3-винилдифенилдикарбоновой-(2,6′) к-той, V—2′,3′,5,6-тетраметокси-3-винилдифенилдикарбоновой-(2,6′) к-той; тетраоксидифенил и таспининовая к-та, полученные ранее — соотв. 2′,3′,5,6-тетраоксидифенилом и 2′,3′,5,6-тетраокси-3(β-диметиламино)-этилдифенилдикарбоновой-(2,6′) к-той. 5 *г* I в 50 *мл* лед. CH_3COOH окисляли при 60—70° 6 час., получено 0,17 *г* хлоргидрата II. 28,4 *г* йодметилата I, 500 *мл* 10%-ного р-ра NaOH в абс. спирте кипятили 6 час.; получено 15,5 *г* III, т. пл. 237° (из ацетона), 171° (из воды); лактон III, т. пл. выше 360°. 4 *г* III гидрировали со скелетным Ni. Получено 3,2 *г* 3′,5-диметокси-2′,6-окси-3-этилдифенилдикарбоновой-(2,6′) к-ты, т. пл. 340° (из воды). К р-ру 10 *г* III в 40 *мл* CH_3OH прибавили р-р CH_2N_2 в эфире; получено 7,3 *г* IV, т. пл. 112—114° (из сп.). 5,7 *г* IV, 60 *мл* спирт. р-ра KOH кипятили 1 час; выделено 3,5 *г* V, т. пл. 208—210° (из сп.). 2 *г* V окисляли 3,32 *г* $KMnO_4$ в щел. р-ре при 90—100°; получено 1,1 *г* VI, т. пл. 120—123°; ангидрид 233—234°. Т. Платонова

23156. **Полный синтез резерпина. Шенкер** (Die Totalsynthese des Reserpins. Schenker K.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 20, 461 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 4537.

23157. **Упрощенный путь к главному полупродукту в полном синтезе резерпина. Вудуорд, Бадер, Биккель, Фрей, Кирстед** (A simplified route to a key intermediate in the total synthesis of reserpine. Woodward R. B., Bader F. E., Bicke H., Frey A. J., Kierstead R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2657 (англ.)

Метоксиэфир (I), главный полупродукт в полном синтезе резерпина (РЖХим, 1957, 4537), синтезирован в 2 стадии. Аддукт (II), т. пл. 103—104°, полученный из *п*-бензохинона и метилового эфира винилакриловой к-ты в C_6H_6, восстановлен $(изо\text{-}C_3H_7O)_3Al$ в горячем *изо*-C_3H_7OH до оксилактона (III), т. пл. 122—123°. III действием Br_2 в CH_3OH, а затем CH_3ONa превращен в I. Л. Нейман

23158. **Раунесцин, побочный алкалоид из *auwolfia canescens* Linn. Бхаттачарджи, Дхар, Дхар** (Raunescine, a subsidiary alkaloid from *R. canescens* Linn. Bhattacharji S., Dhar M. M., Dhar M. L.), Indian J. Pharmacy, 1956, 18, № 5, 188—190 (англ.)

Из корней *R. canescens* Linn. при помощи хроматографии на Al_2O_3 выделено 0,03%, нового алкалоида раунесцина (I), $C_{22}H_{28}O_3N_2$, т. пл. 228—229° $[\alpha]^{25}_{Hg}$ 57° (*c* 0,5; сп.); нитрат, т. пл. 254—255° (разл.); хлоргидрат, т. пл. 265° (разл.). УФ-спектр I сходен со спектром иохимбина (II). По-видимому, I имеет кольцевую систему и расположение заместителей такие же, как и II. Сравнение значений R_f I и II делает наиболее вероятным наличие в I у $C_{(10)}$ добавочной CH_3-группы, однако, возможно, что она является частью OCH_3-группы у $C_{(17)}$. Приведены кривые УФ- и ИК-спектров I. Л. Нейман

23159. **Алкалоиды *Amaryllidaceae*. VII. Алкалоиды, содержащие полуацетали или лактонные группы. Бриггс, Хайет, Хайет, Уайлдман** (Alkaloids of the amaryllidaceae. VII. Alkaloids containing the hemiacetal or lactone group. Briggs Carol K., Highet Patricia F., Highet R. J., Wildman W. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2899—2904 (англ.)

Выделены новые алкалоиды: альбомакулин (I), $C_{14}H_{11}(OCH_3)_3(NCH_3)(COO)$; кливонин (II), $C_{14}H_{13}$-$(O_2CH_2)(NCH_3)(OH)(COO)$; неронин (III), $C_{14}H_{10}$-$(O_2CH_2)(OCH_3)(NCH_3)(OH)(COO)$; нивалин (IV), $C_{14}H_{11}(O_2CH_2)(OCH_3)(NCH_3)(COO)$; кригеин (V), $C_{15}H_{11}$-$(O)(O_2CH_2)(OCH_3)(NCH_3)(OH_2)$. Содержание алкалоидов в % к сырому весу луковиц: *Clivia miniata (c. m.)*— II 0,07 (к сухому весу), ликорин (VI) 0,53 (к сухому весу); *Galanthus nivalis* (*G. v.*) IV 0,0007, VI 0,018, тацеттин (VII) 0,04; *Haemanthus albomaculatus* (*H. a.*) I—0,004, кокцинин 0,004, ликоренин 0,009; *Hymenocallis occidentalis* — IV 0,0002, VI 0,007, VII 0,03; *Nerine krigeine* (*N. k.*) — V 0,058, VI 0,02, III 0,088. В I, II, III и IV обнаружены лактонные группы: (эти алкалоиды сходны с гомоликорином (VIII). V-полуацеталь. При восстановлении III $LiAlH_4$ получен тетрагидронеронин (IX). В IX установлена гликольная группа. Оксонеронин (X) является α,β-ненасыщ. кетоном. II не гидрируется с H_2, с Pd- или Pt-катализаторами, а $LiAlH_4$ восстанавливается до тетрагидрокливонина (XII), содержащего гликолевую группу. При пропускании р-ра V через Al_2O_3 образуются III и тетрагидро-III. Окисление V MnO_2 приводит к X. Изучены УФ- и ИК-спектры полученных в-в и произведено сравнение со спектрами ряда в-в. **Предложены ф-лы I—V.** Из 5280 *г* луковиц *N. k.* получено 20,39 *г* смеси алкалоидов. 5,45 *г* смеси экстрагируют 2 × 100 *мл* горячего C_6H_6; из нерастворимого остатка при обработке спиртом получен VI, выход 294 *мг*. Спирт. р-р упаривают; р-р остатка в $CHCl_3$ хроматографируют на Al_2O_3. При вымывании $CHCl_3$ получено 1,24 *г* III; при добавлении к $CHCl_3$ 5% спирта вымыт V, выход 0,826 *г*. III гигроскопичен, т. пл. 196—197° (из этилацетата), $[\alpha]^{24}D$ + + 161,6° (*c* 0,57 хлф.); йодметилат, т. пл. 260—265° (разл.; из воды); пикрат, т. пл. 205—209° (разл.; из водн. сп.). 100 *мг* III, 2 *мл* C_5H_5N и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ выдерживают 2 дня при 20°, получен О-ацетилнеронин, выход 80 *мг*, т. пл. 201—202° (из сп.). Дигидронеронин получен при гидрировании спирт. р-ра III с 40%-ным Pd/C, т. пл. 157—158° (из бзл.-циклогексана), его пикрат три-

морфен: т. пл. 115—120°, 158—169° и 211—213° (разл.). Р-р 50 *мг* **III** в эфире с избытком $LiAlH_4$ кипятят 16 час., получен **IX**, выход 22 *мг*, т. пл. 178—179° (из водн. этилацетата). Р-р 87,1 *мг* **III** в 20 *мл* $CHCl_3$ с 300 *мг* MnO_2 перемешивают 3 часа, в виде пикрата выделяют **X**, выход 30 *мг*, т. пл. 175—178° (разл.). **V**, т. пл. 209,5—210° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{25}_{589}$ + 234° и $[\alpha]^{25}_{436}$ + 515° (*c* 0,15; хлф.). Р-р 51 *мг* **V** в 20 *мг* $CHCl_3$ с 300 *мг* MnO_2 перемешивают 2 часа при 20°, добавляют еще 2 раза по 300 *мг* MnO_2 и перемешивают по 2 часа, выделяют **X** в виде пикрата, выход 11 *мг*. Из 3575 *г* луковиц *H. a.*, полученных из Дурбана (Южная Африка), выделено 3,71 *г* смеси алкалоидов, которые растворяют в разб. HCl и экстрагируют $CHCl_3$ хлоргидрат **I**. Выход **I** 134 *мг*, т. пл. 180—181°, $[\alpha]^{25}D$ + 71,1° (*c* 0,52; хлф.); **I** не омыляется 0,1 н. NaOH при кипячении 30 мин.; перхлорат, т. пл. 285—289° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 189—198° (из сп.); метопикрат, т. пл. 244—246° (разл.; из водн. сп.).

I R = R¹ = R² = OCH_3, R³ + R⁴ = O, R⁵ = H; **II** R + R¹ = O_2CH_2, I R² = H, R³ + R⁴ = O, R⁵ = OH, при 3а—4 простая связь; **III** R + R¹ = O_2CH_2, R² = OCH_3, R³ + R⁴ = O, R⁵ = OH; **IV** R + R′ = O_2CH_2, R² = H, R³ + R⁴ = O, R⁵ = OCH_3; **V** R + R¹ = O_2CH_2, R² = OCH_3, R³ = H, R⁴ = R⁵ = OH: **VIII** R = R¹ = OCH_3, R² = R⁵ = H, R³ + R⁴ = O

56 *мг* **I** в эфире и 50 *мг* $LiAlH_4$ кипятят 2 дня, получено масло — тетрагидроальбомакулин. 2774 *г* сухих корневищ *C. m.* экстрагируют 10 *л* 1%-ным спирт. р-ром винной к-ты 2 часа при 60°, затем 6 *л* р-рителя; экстракт упаривают в вакууме. Выделяют 14,6 *г* **VI** и 2 *г* **II**, т. пл. 199—200° (из этилацетата), $[\alpha]^{23}_{589}$ + + 41,24° и $[\sigma]^{23}_{436}$ + 103,4° (*c* 1,11; хлф.); хлоргидрат, т. пл. 282—287° (разл.; из CH_3OH + эф.); пикрат, т. пл. 250—254° (разл.; из водн. сп.). Из 129 *мг* **II** в CH_3OH с избытком CH_3J (20 час. кипения) получен йодметилат, превращенный в метопикрат **II**, выход 111 *мг*, т. пл. 285° (разл.). 110 *мг* **II**, 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 20 капель C_5H_5N, 24 часа при 20°, получен О-ацетилкливонин, выход 87 *мг*, т. пл. 194—196° (из этилацетата); из 313 *мг* **II** в тетрагидрофуране с избытком $ZiAlH_4$ получено 261 *мг* масла, которое хроматографируют на 30 *г* Al_2O_3, вымывают $CHCl_3$ 60 *мг* **II**, а $CHCl_3$ + 5% спирта — **XII**, выход 200 *мг*, масло. Из 9,8 *кг* свежих клубней *G. n.* получено 25,6 *г* смеси алкалоидов, из которых при растирании с CH_3OH получен **VI**, выход 1,76 *г*. Фильтрат концентрирует под вакуумом. Бензольный экстракт остатка хроматографируют на Al_2O_3, получен **VII**, выход 4,01 *г*. Масло, вымытое до **VII**, вторично хроматографируют. Вымывают C_6H_6 + 5% этилацетата, получен **IV**, выход 73 *мг*, т. пл. 131,5—132,5° (из сп.), $[\alpha]^{24}D$ + 268° (*c* 1,0; сп.). Р-р 48 *мг* **IV** в 20 *мл* спирта гидрируют с 40 *мг* 10%-ного Pd/C, получено масло — дигидронивалин. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 4546. Л. Шахновский

23160. Исследование грибка спорыньи. Часть 23. Изучение разложения агроклавина. А б э (**麥角菌に關する研究.第 23 報. Agroclavine の分解反應 . 阿部又三**), **日本農藝化學會誌**, Нихон ногэй кагаку каиси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, 28, № 1, 44—47 (япон.; рез. англ.)

I 8—9 двойная связь
II 8—9 простая связь

При щел. разложении дигидроагроклавина (I) образуется небольшое кол-во метиламина; производных нафталина найдено не было. При окислении HNO_3 агроклавина (II) выделены $(COOH)_2$ и к-та $C_{14}H_{11}O_6N$ **(III)**. Титрованием установлено, что это двуосновная к-та, содержащая N-метильную группу. При перегонке с натронной известью **III** дает *β*-метилхинолин, метиламин и к-ту с т. пл. 216—220°. **III** является производным хинолина и представляет собой, вероятно, 7-бетаин 1,3-диметилхинолинтрикарбоновой-5,6,7 к-ты. pH водн. р-ров солянокислых **I** и **II** одинаковы; это говорит о том, что легко восстанавливающаяся двойная связь в **II** должна находиться между $C_{(8)}$ и $C_{(9)}$. На основании этого для **II** предложена приведенная ф-ла. Швецова-Шиловская

23161. Алкалоид *Dioscorea hispida*, Dennstedt. Часть III. Дальнейшие исследования распада по Гофману. П и н д е р (An alkaloid of *Dioscorea hispida*, Dennstedt. Part III. Further investigations of the Hofmann degradation. P i n d e r A. R.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1577—1585 (англ.)

Продолжено исследование в-ва $C_{13}H_{21}N$ (I), полученного из диоскорина **(II)** при распаде по Гофману. ИК-спектр **I** подтверждает неароматич. характер основания и указывает на наличие группы типа $R_1R_2C = CH_2$ и отсутствие группы $RR'C = CHR''$; общий ход кривой подтверждает мнение, что **I** является смесью изомеров, хотя попытки разделить их методом адсорбции не дали результата. Отсутствие ацетона в продуктах озонолиза говорит о малом содержании изомера с боковой цепью $(CH_3)_2C = CH$. При нагревании

I II V

I со свежим 30%-ным Pd/C при 210—220° 3 часа он распадается на $(CH_3)_3N$, основание и смесь в-в (а) состава $C_{10}H_{14}$, из которой выделен изобутилбензол (III). С менее активным Pd/C образуются те же основания и смесь в-в (б) состава $C_{10}H_{12}$, в основном *ββ*-диметилстирол **(IV)**, который при гидрировании с Ni образует **III**. УФ-спектр (б) имеет $\lambda_{макс}$ 255 *мμ* (ε 11850), что указывает на присутствие не ароматич. загрязнения с сопряженной связью. В спектре (а) отмечена $\lambda_{макс}$ 240 *мμ* (ε 835), что связано с наличием замещ. стирола. Образование **III** и **IV** из **I** подтверждает мнение (Gorter, Recucil trav. chim., 1911, **30**, 161), что **I** является смесью изобутенил-N,N-диметилциклогептадиениламинов; УФ-поглощение **I** $\lambda_{макс}$ 270 *мμ* (ε 17500) предполагает, что в одном из изомеров 3F конъюгированны. При распаде по Гофману из **I** получены $(CH_3)_3N$ и ненасыщ. в-во $C_{11}H_{14}$ **(V)**, т. кип. 83—84°/10,5 *мм*, легко полимеризующееся, а при гидрировании образующее насыщ. углеводород $C_{11}H_{22}$ **(VI)**, т. кип. 68,5—69°/11 *мм*, $n^{17}D$ 1,4480, УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 230 *мμ* (ε 8500) и 278 *мμ* (ε 8500). На основании изучения спектров автор считает **V** алкенилциклогептатриеном, с примесью *о*-α-диалкилстирола. ИК-спектр **VI** очень схож с таковым изобутилциклогептана **(VII)**. Исследования углеводородов из **II** указывают, что он является несимметричным производным тропана и его распад по Гофману проходит более чем в одном направлении. При гидрировании **I** получено насыщ. основании $C_{13}H_{27}N$ **(VIII)**, которое может быть 2-изобутил-, 3-изобутил-**(IX)** или 4-изобутил-α-диметилциклогептиламином **(X)**. **IX** и **X** имеют очень близкую, но не идентичную с **VIII** ИК-кривую, хотя их йодметилаты (т. пл. соответственно 271° (разл.) и 207° (при плавлении) в смеси с йодметилатом **VIII** (182—183°) не дают депрессии. Выделенная из продуктов окисления **II** $KMnO_4$ щавелевая к-та,

как единственное безазотистое в-во, указывает, что лактонное кольцо **II** содержит группу —O—CO—CH=C<. 3,3 *г* йодметилата **II** в 25 *мл* воды пропускают через 10 *г* анионита амберлит IRA-400(OH), промывают 30 *мл* воды и объединенный р-р выпаривают под вакуумом, остаток разлагают, кислый экстракт сильно подщелачивают KOH и нагревают 1 час., получен **I**, т. кип. 114—115°/10 *мм*, выход 0,7 *г*. Фенилизобутират перегруппировывают по Фрису в α-изобутирилфенол, который восстанавливают по Клеменсену в α-изобутилфенол, а последний (10 *г* в 10 *мл* спирта) гидрируют при 110—120°/90 *ат* в присутствии скелетного Ni и NaOH до 4-изобутилциклогексанола (**XI**), выход 9,3 *г*, т. кип. 110—112°/13 *мм*, 3,5-динитробензоат, т. пл. 125—126° (из CH_3OH). 30 *г* **XI** в 60 *мл* лед. CH_3COOH добавляют за 30 мин. к р-ру 14 *г* H_2CrO_4 в 12 *мл* воды и 24 *мл* лед. CH_3COOH при 20°, выдерживают 16—20 час., получен 4-изобутилциклогексанон (**XII**), выход 21 *г*, т. кип. 94°/11 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 105° (из сп.). К смеси 11,3 *г* **XII**, 25 *мл* CH_3OH и 1,4 *г* безводн. K_2CO_3 добавляют за 20 мин. 10 *г* N-нитрозометилуретана при 25°, 12 час. перемешивают, выделяют через бисульфитное соединение 4-изобутилциклогептанон (**XIII**), выход 5,3 *г*, т. кип. 106°/10 *мм*; семикарбазон, т. пл. 163° (из CH_3OH). 7 *г* CH_3COOK и 30 *мл* горячего CH_3OH смешивают с 4,2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в воде, фильтруют и кипятят 3 часа с 5 *г* **XIII**, получен оксим, выход 5,3 *г*, т. кип. 159° (баня)/9 *мм*. 4,8 *г* последнего в 40 *мл* эфира за 10 мин. добавляют к 2,5 *г* $LiAlH_4$ в 75 *мл* сухого эфира, кипятят 2 часа, получен 4-изобутилциклогептиламин (**XIV**), выход 3,7 *г*. 1,7 *г* **XIV** смешивают с 2,6 *г* 90%-ной HCOOH (охлаждение льдом), добавляют 2 *г* 40%-ного HCOH и кипятят 3 часа, получен **X**, выход 1,5 *г*, т. кип. 123° (баня)/9—10 *мм*; йодметилат, т. пл. 271° (из ацетона). 4 *г* **XIII**, 4 *г* KOH, 30 *мл* диэтиленгликоля и 4 *мл* 100%-ного гидразингидрата осторожно кипятят 1,5 часа, затем отгоняют часть до т. кип. смеси 175—178° и снова 3 часа кипятят, получен **VII**, т. кип. 80—81°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,4490. В суспензию 2,4 *г* Na в 20 *мл* C_6H_6 добавляют за 10 мин. при охлаждении 21,6 *г* диэтилизобутилмалоната, нагревают 10 мин., охлажд. р-р медленно добавляют к 40,5 *г* триметиленбромида и кипятят 1 час, получен диэтиловый эфир 3-бромпропилизобутилмалоновой к-ты, выход 16,3 *г*, т. кип. 160—165°/9—10 *мм*. 16,2 *г* эфира с 15 *г* KCN в 15 *мл* воды и 35 *мл* спирта кипятят 8 час., получен диэтилизобутил-3-цианопропилмалонат, выход 11,4 *г*, т. кип. 144—148°/1,5 *мм*. Последний в смеси с 13 *г* KOH в 25 *мл* воды и 26 *мл* спирта кипятят 10 час., получена α-изобутил-α-карбоксиадипиновая к-та, выход 9,6 *г*, которая после 30 мин. нагрева при 180—190° переходит в α-изобутиладипиновую к-ту (**XV**), выход 7,2 *г*, т. кип. 205—210° (баня)/0,05 *мм*, 11,1 *г* **XV** и 20 *мл* $SOCl_2$ кипятят 1 час, избыток $SOCl_2$ упаривают под вакуумом (хлорангидрид), перегоняют при 130—132°/10 *мм*, выход 10 *г*; растворяют в 80 *мл* эфира и добавляют к 8,4 *г* CH_2N_2 в 300 *мл* эфира; через 12 час. отгоняют эфир и избыток CH_2N_2 под вакуумом; остаток *бис*-диазокетона (11 *г*) в 100 *мл* диоксана добавляют по частям к суспензии Ag_2O (из 17 *г* $AgNO_3$) в 350 *мл* воды, содержащей 16,5 *г* $Na_2S_2O_3$ нагревают 1,5 часа при 70—75°, получена β-изобутилпробковая к-та, выход 7,6 *г*. Нагреванием 31 *г* к-ты с 31 *г* Fe-опилок и 1,7 *г* $Ba(OH)_2$ 2 часа при 350° и до окончания отгонки получен 3-изобутилциклогептанон (**XVI**), выход 11,7 *г*, т. кип. 100°/10—11 *мм*; семикарбазон, т. пл. 171,5°. 5,6 *г* **XVI**, 5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, 8 *г* CH_3COOK, 35 *мл* CH_3OH и 5 *мл* воды нагревают на водяной бане 3,5 часа; получен оксим, выход 5,9 *г*, т. кип. 150—156° (баня)/9 *мм*. 5,92 оксима в 30 *мл* эфира добавляют к 2,7 *г* $LiAlH_4$ в 80 *мл* эфира, кипятят 20 час., получен 3-изобутилциклогептиламин, выход 3,8 *г*, т. кип. 121—122° (баня)/9—10 *мм*. 3 *г* амина, 4,6 *г* 90%-ной HCOOH и 3,35 *г* 40%-ного HCOH нагревают 16 час., получен **IX**, выход 2 *г*, т. кип. 113° (баня)/8 *мм*; йодметилат, т. пл. 207° (из ацетона). Часть II см. РЖХим, 1955, 11773. Л. Шахновский

23162. Фурохинолины. II. Каталитическое восстановление скиммианина (дополнение). О т а, М и я д з а к и (Fueroquinolines. II Catalytic reduction of skimmianine (addendum). T a t s u o O h t a, T o s h i o M i y a z a k i), Pharm. Bull. (Japan), 1953, **1**, 184—185 (англ.)

Скиммианин восстанавливают (2 моля H_2 над PtO_2) в 4,7,8-триметокси-2-окси-3-этилхинолин (**I**), т. пл. 183°. 0,7 *г* **I** кипячением в конц. HCl превращают в 7,8-диметокси-2,4-диокси-3-этилхинолин (**II**), 0,4 *г*, т. пл. 202° (из сп.). **II** ацетилируют (4 положение?) $(CH_3CO)_2O + C_5H_5N$. Получают кристаллы с т. пл. 174° (из сп.). **I** деметилируют (кипячением с конц. HJ) с хорошим выходом в 2,4,7,8-тетраокси-3-этилхинолин (**III**), т. пл. 243—244° (из 10%-ного сп.). **III** ацетилированием (по-видимому, в 4,7,8-положение) превращают в соединение с т. пл. 264° (из сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1954, 32454. Chem. Abstrs, 1955, **49**, 3191, ср. 1953, **47**, 10544. W. T. Sumerford

23163. Фурохинолины. III. Гидрирование скиммианина над PdO и скелетным никелем. О т а, М и я д з а к и, М о р и (フロキノリン類．第3報．酸化パラジウム及びラネー．ニツケル觸媒によるスキミアニンの水素添加．太田達男，宮崎利夫，森陽），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 7, 708—711 (япон.; рез. англ.)

Раствор скиммианина (**I**) в C_2H_5OH гидрируют 3 часа под давлением над PdO при ~ 20°, получают дигидроскиммианин (**II**), т. пл. 163° (из сп.); пикрат, т. пл. 183°. Аналогично гидрируют диктамин, получают дигидродиктамин, т. пл. 96—97° (из 50%-ного CH_3OH); пикрат, т. пл. 183° (из сп.). Попытка провести гидрогенолиз **II** в C_2H_5OH над PtO_2 не дала желаемого результата. Гидрирование **I** в C_2H_5OH над скелетным Ni при ~ 20° приводит к 4,7,8-триметокси-3-этилкарбостирилу, т. пл. 182°, и **II**. Эти факты показывают, что дигидроакроницидин, полученный ранее (Lahey и др., Chem. Abstrs, 1952, 46, 4016), является 4,5,7,8 - тетраметокси - 2,3 - дигидрофуро - (2,3 - b) - хинолином, и подтверждают предложенные ранее (Lamberton, Price, РЖХим, 1954, 46373) структуры тетрагидро- и гексагидропроизводных акронидина. Chem. Abstrs, 1955, 49, № 17, 11673. K. Kitsuta

23164. О химии ванилина и его производных. Сообщение VII. Синтез DL-кодамина, DL-псевдокодамина и родственных 1-бензилизохинолинов. Б и л л е к (Die Synthese des DL-Codamins, DL-Pseudocodamins und verwandter 1-Benzyl-isochinoline. VII. Mitteilung: K. Kratzl und Mitarbeiter: Zur Chemie des Vanillins und seiner Derivate. B i l l e k G.), Monatsch. Chem., 1956, **87**, № 1, 106—112 (нем.)

Были синтезированы папаверолин-3′,4′,6-триметиловый эфир (**I**) и папаверолин-3′,6,7-триметиловый эфир (**II**) и из них получены DL-кодамин (**III**) и псевдокодамин (**IV**). К р-ру 5 ммолей 3-метокси-4-бензилокси-β-фенилэтиламина в 12 *мл* C_6H_6 и 6 ммолей NaOH в 6 *мл* воды прибавляют р-р 6 ммолей гомовератрилхлорангидрида в 12 *мл* C_6H_6; выделяют амид (**V**), выход 95%, т. пл. 125° (из сп.). При взаимодействии гомовератриламина и бензилгомованилилхлорангидрида получают амид (**VI**), выход 86%, т. пл. 144° (из сп.). В р-р 4,35 *г* **V** в 25 *мл* абс. $CHCl_3$ при —15° прибавляют 5,2 *г* PCl_5 и оставляют на 24 часа при ~ 20°, выделяют 1-(3′,4′-диметоксибензил)-3,4-дигидро-6-метокси-7-бензилоксиизохинолин, выход хлоргидрата (**VII**) 91%, т. пл. 220—221° (из сп.); пикрат, т. пл. 184°. Из

VI получают 1-(3′-бензилокси-4′-метоксибензил)-3,4-дигидро-6,7-диметоксиизохинолин; выход хлоргидрата (VIII) 90%, т. пл. 198—199° (из сп.); пикрат, т. пл. 150°. Р-р 4,54 *г* VII в 100 *мл* 20%-ной HCl нагревают 1 час в токе N_2, получают 1-(3′,4′-диметоксибензил)-3,4-дигидро-6-метокси-7-оксиизохинолин, выход хлоргидрата (IX) 94%, т. пл. 220—210 (из сп.); пикрат, т. пл. 198°. Из VIII получают 1-(3′-окси-4′-метоксибензил)-3,4-дигидро-6,7 диметоксиизохинолин, выход хлоргидрата (X) 89%, т. пл. 195—196° (из сп.); пикрат, т. пл. 175°. 3,81 *г* IX в 200 *мл* воды гидрируют с Pt из PtO_2, выделяют хлоргидрат дигидро-IX, выход 78%, т. пл. 254—255° (из сп.); основание (XI), т. пл. 88—90°; пикрат, т. пл. 190°. Из X получают хлоргидрат дигидро-X, выход 70%, т. пл. 235° (из сп.); основание (XII), т. пл. 178—179°; пикрат, т. пл. 202°. 200 *мг* XI дегидрируют с 100 *мг* Pd-черни при т-ре бани 175° в вакууме 10 *мм*, выделяют I, выход 60%, т. пл. 165—167° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 232—234°; пикрат, т. пл. 208° (из сп.). Из основания XII получают II, выход 65%, т. пл. 165° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 151—153°; пикрат, 156°. 1,65 *г* XI нагревают 3 часа при 100° с 6 *мл* $HCOOC_2H_5$, выделяют N-формил-XI (XIII), выход 80%, т. пл. 175—176° (из сп.). Из XII получают N-формил-XII (XIV), выход 78%, т. пл. 202—203° (из сп.). В кипящий р-р 200 *мг* XIII в 40 *мл* абс. тетрагидрофурана (XV) прибавляют р-р 150 *мг* малоната Li в 20 *мл* XV, выделяют III в виде масла, выход 75%, т. пл. 232—236°; пикрат, т. пл. 187°. Из XIV получают IV, выход 85%, т. пл. 137° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 130°; пикрат, т. пл. 162. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 35896. В. Шибнев

23165. Алкалоид группы морфина — тебаина. Часть VI. Конденсация тебаина с диенофилами. Бентли, Томас (The morphinethebaine group of alkaloids. Part VI. The condensation of thebaine with dienophils. Bentley K. W., Thomas A. F.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1863—1867 (англ.)

В поисках новых анальгетиков, аддукт (АТ) тебаина-*п*-бензохинона (I) восстанавливали в 5′,6′-дигидропроизводное (II), по анальгетич. активности аналогичное петидину; при дальнейшем воздействии на него $NaBH_4$ получили тетрагидропроизводное (III). АТ тебаина (IV) с малеиновым ангидридом (V) был превращен в сложный эфир (VI), который восстанавливали $LiAlH_4$ в соответствующий диол. Изучена конденсация тебаина с 1,2-(VII) и 1,4-(VIII)-нафтохинонами. Попытка получить АТ β-этилтиокодида не удалась. 6 *г* I в 35 *мл* охлажд. лед. CH_3COOH, содержащей 0,1 *г* PtO_2, гидрируют до поглощения 1 моля H_2. После фильтрования разбавляют водой, прибавляют NH_3, кристаллы II ($C_{25}H_{27}O_5$) отделяют, промывают водой, т. пл. 222° (разл., из этоксиэтанола), $[\alpha]^{20}D$ — 246° (*с* 1,5; хлф.). ИК-спектр 5,88 и 5,93 указывает на структуру кетона; дихлоргидрат II, т. пл. 224—227° (из сп.-эф.) (1 : 19); пикрат, т. пл. 208—212°. 5 *г* II с 1 *г* $NaBH_4$ в 50 *мл* спирта кипятят до растворения, затем еще 1,5 часа, по охлаждении выделяют III, т. пл. 335° (из сп.). ИК-спектр 2,85 μ (OH) и 5,88 μ (CO). Р-р 2 *г* I и 4 *г* циклопентадиена (IX) в 15 *мл* $CHCl_3$ оставляют на 7 дней, выделяют продукт присоединения I с IX, т. пл. 224° (разл., из сп.). VI получают по Шёпфу (Schöpf, Liebigs Ann. Chem., 1938, **536**, 216), но не оставляют реакционную смесь на 5 дней при $\sim$20°, как описано, а кипятят 6 час.; т. пл. VI 150,5° (из сп.). 0,86 *г* $LiAlH_4$ в 350 *мл* эфира кипятят 2 часа при перемешивании, 20 *г* VI извлекают 5 час. из аппарата Сокслета непосредственно в р-р $LiAlH_4$, после чего кипятят еще 1 час; по охлаждении прибавляют 500 *мл* 2%-ного р-ра KOH, водн. слой извлекают $CHCl_3$ (3 × 100 *мл*), соединенные эфирные и хлороформные экстракты выпаривают, выделяют АТ IV. бутен-2-диол-1,4 (X), т. пл. 108° (из эф.). $[\alpha]^{18}D$ — 129° (*с* 1; хлф.); пикрат, т. пл. 216—220° (из сп.). При восстановлении X Pd/C получено основание, т. пл. 119—123°. К 10 *г* IV прибавляют р-р 5 *г* фумарилхлорида в 100 *мл* C_6H_6, после прибавления спирта выпадают кристаллы АТ IV с диэтилфумаратом. В чистом виде это в-во получить не удалось. 2 *г* IV и 1 *г* VIII в 20 *мл* спирта нагревают 10 мин. на водяной бане; аморфный продукт р-ции кипятят 5 мин. с разб. CH_3COOH и получают АТ, $C_{29}H_{27}O_5N$, т. пл. 224° (разл., из сп.). 1 *г* йодметилата IV с 0,4 *г* VIII в 10 *мл* $CHCl_3$ кипятят 5 мин.; выделяют АТ, т. пл. 193°; при повторной перекристаллизации АТ разлагается, давая йодметилат IV, т. пл. 224, 2 *г* АТ VI · V нагревают с 20 *мл* конц. HCl ($\sim$ 100°, 3 часа), получают к-ту, эта к-та является аддуктом IV с малеиновой к-той, диэтиловый эфир, т. пл. 150°; то же получают при нагревании АТ IV · V с H_3PO_4 при 170° 15 мин. 2 *г* IV и 1 *г* VII нагревают в $C_6H_5NO_2$ с небольшим кол-вом хинола для избежания полимеризации; выделить продукт р-ции в чистом виде не удалось. Часть IV см. РЖХим, 1956, 61661. К. Уткина

23166. Синтетический подход к алкалоидам ипекакуаны. II. Синтез 4-карбометокси-5-этил-2-метилпиридина. Берсон, Коэн (Synthetic approaches to ipecac alkaloids. II. A synthesis of 4-carbomethoxy-5-ethyl-2-methylpyridine. Berson Jerome A., Cohen Theodore), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 11, 1461—1468 (англ.)

4-Карбометокси-5-этил-2-метилпиридин (I), важный полупродукт в синтезе алкалоида эметина, получен, исходя из 5-этил-2-метилпиридина (II). Метод основан на легкости введения в положение 4 пиридин-1-оксидов NO_2-группы и ее последующих превращениях. Действием H_2O_2 в CH_3COOH II переведен в соответствующий 1-оксид (III), нитрованием которого получен 5-этил-2-метил-4-нитропиридин-1-оксид (IV). Гидрирование IV с Pd/C в нейтр. C_2H_5OH привело к аминооксиду (V), превращенному последовательно в диазосоединение и по р-ции Зандмейера в нитрил (VI). При щел. гидролизе VI дал к-ту (VII), этерификацией которой получен метиловый эфир (VIII). Гидрированием с Pd/C в CH_3COOH VIII превращен в I. Более короткий переход от IV к I через 4-амино-5-этил-2-метилпиридин (IX), полученный восстановлением IV Fe в CH_3COOH, не удался: р-ция Зандмейера с IX не проходит из-за неустойчивости диазосоли. Диазотированием IX при низкой т-ре в присутствии конц. HCl синтезирован 4-хлор-5-этил-2-метилпиридин (X). Для активизации Cl X действием $C_6H_5(CH_2)_2Br$ переведен в четвертичную соль (XI), но при растворении в водно-спиртовом KCN X переходит в ангидрооснование. Бóльшую устойчивость соли диазония из V сравнительно с солью из IX авторы объясняют резонансным взаимодействием диазо- и оксидной групп. Смесь 100 *г* II, 82 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 500 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 3,5 часа при 100°, добавляют 65 *мл* H_2O_2, нагревают еще 8 час., выдерживают 12 час. при $\sim$ 20°, выделяют III, выход 92%, т. кип. 93°/0,2 *мм*, $n^{27,5}D$ 1,5610, пикрат, т. пл. 106—107, 2° (из сп.), нейтр. оксалат, т. пл. 98,3—99,2° (из бзл.). К охлажд. смеси 25 *мл* HNO_3 (*d* 1,59) и 25 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84) порциями добавляют 8 *г* III, р-р выдерживают 1 час при 75° и 1 час при 97°, охлаждают, добавляют конц. NaOH и 150 *мл* воды. При pH 4 выпадает IV, дополнительно извлекаемый $CHCl_3$ из маточных р-ров, общий выход 87%, т. пл. 79,6—80,3° (из хлф.-лигроина). Гидрированием IV с 30%-ным Pd/C в нейтр. C_2H_5OH (метод см. РЖХим, 1954, 35856) получен V, выход 100%, т. пл. 209,5—212° (из *трет*-C_4H_9OH), пикрат, т. пл. 177,5—181,5°. К охлажд. р-ру 6 *г* V в 6,6 *мл* конц. H_2SO_4 и 19,8 *мл* воды прибавляют р-р $NaNO_2$ до немедленной

положительной пробы на HNO_2, нейтрализуют NaOH, приливают воду до растворения осадка; при охлаждении прибавляют по каплям р-р 5,28 *г* CuCN и 7,68 *г* KCN в 40 *мл* воды, перемешивают 10 мин. и выделяют VI, очищаемый хроматографией в C_6H_6 на Al_2O_3 (вымывание $CHCl_3 + C_6H_6$, 3 : 1), выход VI 43%, т. пл. 107,2—108,3° (после возгонки в вакууме). VI (1,27 *г*) окисляют 14 *мл* 15%-ного NaOH (выдержка 1 час при 75°) до VII, выход 96%, т. пл. 193,8—194,5° (из сп.). Этерификация 0,72 *г* VII (12 час., кипячение с 1,5 *мл* конц. H_2SO_4 и 25 *мл* CH_3OH) приводит к VIII, выход 72%, т. пл. 60—61,5°. Р-р 0,21 *г* VIII в 15 *мл* CH_3COOH, содержащей 0,7 *мл* $(CH_3CO)_2O$, гидрируют с 30%-ным Pd/C, подвергают обычной обработке и $CHCl_3$ извлекают I, масло, выход 91%, пикрат, т. пл. 114,2—115,5° (из бзл.). Р-р 8,23 *г* IV в 50 *мл* CH_3COOH в течение 30 мин. прибавляют к суспензии 25 *г* Fe-порошка в 200 *мл* горячей CH_3COOH, нагревают 1,5 часа при ~ 100°, выделяют IX в виде хлоргидрата, выход 72%, т. пл. 258° (разл.), основание IX, т. пл. 88,3—89,5° (из водн. CH_3OH). Р-р 2,5 *г* хлоргидрата IX в конц. HCl при —10° насыщают HCl-газом, при —14° прибавляют порциями 5 *г* $NaNO_2$, перемешивают 1 час при —14° и 5 час. при ~20° и выделяют X, выход 79%, т. кип. 38,2—39°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5170, пикрат, т. пл. 131—132,2° (из бзл.-лигроина). Смесь 0,96 *г* X и 3,54 *г* $C_6H_5(CH_2)_2Br$ нагревают 18 час. при 100° и добавлением этилацетата осаждают XI (дополнительно извлекаемый из маточного р-ра), общ. выход 1,09 *г*, т. пл. 170—173°. Из XI получены соответствующие хлорид, т. пл. 157—162,5° (из этилацетата), и пикрат·H_2O, т. пл. 153—154,5° (из водн. сп.-хлф.). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 71821. Л. Нейман

23167. Ангидрид Лейкса и его аналоги. Керфи (Leuchs anhydride and analogues. Curphey E. G.), Chemistry and Industry, 1956, № 30, 783—785 (англ.)

Обзор. Библ. 17 назв.

23168. Основная циклическая система кринина. Уайлдман (The basic ring system of crinine. Wildman W. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 4180—4181 (англ.)

Строение циклич. системы алкалоида кринина (I) установлено синтезом кринана (II), продукта, полученного из I. Окисление I MnO_2 привело к α,β-ненасыщ. кетону, оксокринину (III), т. пл. 183—185°. $LiAlH_4$ восстанавливает III в эпикринин, т. пл. 209—209,5°. Каталитич. гидрированием III получен дигидрооксикринин (IV), т. пл. 157—159°. При восстановлении по Вольфу — Кижнеру IV дал *l*-II, т. кип. 130° (1μ, $[\alpha]^{24}D$ — 12,7°, пикрат, т. пл. 206—207°. Синтез II осуществлен следующим образом: 5-(3,4-метилендиоксифенил)-4-нитроциклогексен по р-ции Нефа (Wildman W. C., Wildman R. B., J. Organ. Chem., 1952, 17, 581) переведен в 2-(3,4-метилендиоксифенил)-циклогексанон (V), т. пл. 93—94°. Цианэтилирование V и последующий метанолиз нитрила привели к кетоэфиру (VI), т. пл. 88—89°. Действием HNO_2 на гидразоногидразид VI получен 2,3,4,5,6,7-гексагидро-3a-(3,4-метилендиоксифенил)-индол (VII), выделенный в виде перхлората, т. пл. 227—229°. При каталитич. гидрировании и циклизации Пикте — Шпенглера VII дал *dl*-II, т. пл. 97—99°, пикрат, т. пл. 218—220°. Автор считает наиболее вероятным для I строение Ia. I и II обладают анальгетич. активностью. Л. Нейман

23169. Синтез 15,16-диметоксиэритринана. Мондон (Synthese des 15,16-Dimethoxy-erythrinans. Mondon A.), Angew. Chem., 1956, 68, № 17-18, 578 (нем.)

Осуществлен синтез 15,16-диметоксиэритринана (I). Из циклогексанона по описанному ранее способу (см. РЖХим, 1955, 16280), получен циклогексанон-2-уксусноэтиловый эфир (II), выход 55%. После конденсации II с этиленгликолем и последующего щел. омыления получена к-та $O(CH_2)_2OC-CH(CH_2CO_2H)(CH_2)_4$ (III), выход 85%. При нагревании III с β-3,4-диметоксифенилэтиламином отщепляется этиленгликоль и образуется (IV), выход 65%, т. пл. 118°. IV восстанавливают $LiAlH_4$ до I, выход 95%, т. кип. 110/10^{-4} *мм*; перхлорат, т. пл. 250°; пикрат, т. пл. 181°; йодметилат, т. пл. 200°. β-Фенилэтиламин и II могут быть превращены при нагревании с полифосфорной к-той (РЖХим, 1955, 2153) в 4-членный лактам, из которого после восстановления $LiAlH_4$ получается эритринан. Получение I по этому методу невозможно вследствие нестойкости IV в горячей полифосфорной к-те. Т. Платонова

23170. Строение алкалоида унгерина. Юнусов С. Ю., Абдуазимов Х. А., УзССР Фанлар акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1956, № 5, 11—14 (рез. узб.)

Продолжено исследование алкалоидов растения *Ungernia Severtzovii* (U. S.) и изучение строения ранее выделенного унгерина, $C_{19}H_{23}O_5N$ (I) (РЖХим, 1954, 27105). Найдено, что обертки луковиц *U. S.* содержат 0,11, надземные части 0,29% суммы алкалоидов (СА). Надземные части *U. S.* содержат в % (от СА): I — 24, тацеттина — 5,7, унгернидина — 3,5. При перегонке I с Zn-пылью получен фенантридин. При кипячении I со спирт. или водн. р-ром щелочи образуется аминокислота. Окисление I $KMnO_4$ в нейтр. среде приводит к гидрастовой к-те. Получен дес-N-метилунгерин (II), $C_{19}H_{21}O_4N$, т. пл. 155—156°, [α] *D* 0; хлоргидрат, т. пл. 279—280°; бромгидрат, т. пл. 286—287°; нитрат, т. пл. 237—238°. II не содержит OCH_3-группы, которая отщепляется при ароматизации ядра B. Последнее подтверждается получением C_6H_5COOH при окислении II $KMnO_4$. При гофманском распадении йодметилата дигидроунгерина получен некристаллич. дес-N-метилдигидроунгерин (III); нитрат, т. пл. 182—183° (разл.); йодметилат, т. пл. 297—298°. III содержит OCH_3-группу. Дальнейший распад по Гофману II и III не идет. Предположена частичная ф-ла I. Т. Платонова

23171. Аннотинин. I. Взаимосвязь функциональных групп. Валента, Стоннер, Банкевич, Уиснер (Annotinine. I. The relationship of functional groups. Valenta Z., Stonner F. W., Bankiewicz C., Wiesner K.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2867—2872 (англ.)

Подтверждены выводы Мак-Лина (РЖХим, 1955, 21330) и расширено представление о частичной структуре аннотинина (I). Ангидросоединение Мак-Лина, $C_{16}H_{18}O_3NCl$, будет представлено ф-лой II, его УФ-спектр подтверждает наличие сопряженной лактамной группы; ИК-спектр имеет полосу, характерную для конъюгированной CO-группы. II окислена $KMnO_4$ до

аминокислоты (III), $C_{14}H_{19}O_4N$; (сульфат, т. пл. 232—233°); метиловый эфир (IV), $C_{15}H_{21}O_4N$, т. пл. 122°. Значения pK_a для III (4,03, 9,3) и IV (6,8) согласуются с величинами производных β-аминокислот. Карбометокси-группа IV не омыляется, что указывает на ее третичный характер. Конъюгированная лактамная группа в II, вероятно, находится в 6- или 7-(менее вероятно)-членном кольце. Родство γ-лактонной группы с конъюгированным лактамом II показывает следующий ряд р-ций: $II \xrightarrow{NaOH}$ оксикислота (V) (т. пл. 182—184° (из эф.) → окси-γ-лактон (VI) (т. пл. 219—220°) → оксикислота (VII), т. пл. 186—187°. При образовании VI исчезает сопряжение карбонила. Из II при омылении непосредственно получается VII. I и VI имеют разные лактонные группы, что видно из следующего. При ацетилировании VII (200 *мг* в 2 *мл* C_5H_5 и 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (48 час., 20°) получен ацетокси-γ-лактон (VIII), $C_{18}H_{22}O_5NCl$, т. пл. 227—229° (из CH_3OH); в ИК-спектре полосы лактама, γ-лактона и сложного эфира. VIII является O-ацетил-VII. При ацетилировании VII при 100° 3,5 часа (494 *мг* VII, 3 *мл* C_5H_5N и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$) получена ацетоксикислота (IX), $C_{18}H_{22}O_5NCl$ (выход 229 *мг*), т. пл. 203—205° (из этилацетата). УФ- и УК-спектры указывают на присутствие конъюгированной лактамной группы. При нагревании IX с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6 (аналогично VI) получен количественно XIII. По-видимому, при образовании VI и VIII имеет место лактонизация путем присоединения к сопряженной двойной связи. При гидрировании II образуется в-во (X), $C_{16}H_{21}O_3N$, кипячение его с метанольным KOH приводит к оксиметиловому эфиру, $C_{17}H_{25}O_4N$ (XI), с двойной т. пл. 204 и 210°. При омылении XI спиртовым KOH образуется оксикислота $C_{16}H_{23}O_4N$ (XII), т. пл. 263—264°, которая с CH_2N_2 снова образует XI. Омыление X спирт. KOH приводит к оксикислоте (XIII), т. пл. 264°, которая с эфир. р-ром CH_2N_2 образует эфир, $C_{17}H_{25}O_4N$ (XIV), т. пл. 165—166° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{24}D$ — 45,6° (сп.). Последний при нагревании с KOH в CH_3OH количественно изомеризуется в XI. Все это указывает на вторичный характер карбоксила, образующего лактон и на то, что начальное расположение — COO-группы в I менее устойчиво, чем у эпимера. Оксиэфиры XI и XIV (по 100 *мг*) при ацетилировании (3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ + 3 *мл* C_5H_5N, 24 часа, 20°) дают соответствующие ацетоксипроизводные, $C_{19}H_{27}O_5N$ (XV) (выход 103 *мг*, т. пл. 141—142° (из эф.) и (XVI) (выход 75 *мг*, т. пл. 137—138°). Различие между эфирами XV и XVI заключается лишь в ориентации $COOCH_3$-группы. Окислением XI и XIV (по 300 *мг*) CrO_3 (240 *мг* в 3 *мл* C_5H_5N, 24 часа, 20°) получены кетоэфиры $C_{17}H_{23}O_4N$, соответственно (XVII) (выход 156 *мг*, т. пл. 198—200°) и (XVIII) (выход 255 *мг*, т. пл. 176—177°). Это указывает на вторичный характер OH-группы, образующей лактон в I. VII восстановлена с Pt из PtO_2 до XII. При окислении VII CrO_3 в C_5H_5N (24 часа, 20°) получен кетолактон (XIX) $C_{16}H_{18}O_4NCl$, т. пл. 232—234°

I, III II X XX а, б XXI

R + R′ = —CH — CHCH$_2$— (CH$_2$-группа заместителя связана с N) [эпоксидный мостик —O— между CH и CHCH$_2$]; III R = COOH, R′ = H; XX а R = COOH, R′ = H; XX б R = H, R′ = COOH; XXI R = R′ = H

(из CH_3OH). При действии на XIX щелочей образуется кетокислота, которая может быть превращена в XIX, что указывает на невозможность нахождения кетогруппы в α- или β-положении к COOH. Кипячение XIX в спиртовом KOH 10 мин., последующее гидрирование с Pd/C и обработка продукта CH_2N_2 приводит к XVII (общий выход 50%), что указывает на расположение кетогруппы на месте лактонного OH в I. Анет и Марион (РЖХим, 1956, 29147) дегидрированием III получили лактамокислоту (XX), а декарбоксилированием ее лактам (XXI), которым авторы приписывают ф-лы XXа или XXб и XXI. Синтезированная к-та структуры XXб не идентична XX, для которой остается ф-ла XXа. На основании полученных данных предложены ф-лы I, III. Л. Шаховский

23172. Производные N-этанолтеофиллина и N-этанолтеобромина. Какаче, Фабрици, Цифферерo (Derivati della N-etanol-teofillina e della N-etanol-teobromina. Cacace Fulvio, Fabrizi Giuliano, Ziffereго Maurizio), Ann. chimica, 1956, **46**, № 1-3, 91—98 (итал.)

Исходя из 7-(β-этанол)-теофиллина (I) и 1-(β-этанол)-теобромина (II), действием на них хлоридов к-т в C_6H_6 или пиридине получены эфиры с группой $>NCH_2CH_2OR$ (где R = ацил). Эфиры янтарной к-ты получены с применением янтарного ангидрида. Производные I (указывается R, т. пл. в °C): $ClCH_2CO$—, 121,5—122 (из сп.); ацильный радикал (7)-теофиллинилуксусной к-ты, 235—236 (в-во получено из предыдущего действием Na-соли теофиллина); *o*-$CH_3COOC_6H_4CO$—(III), 190—191 (из сп.); ацильный радикал 2-фенилхинолин-4-карбоновой к-ты (IV), 197—198 (из бзл.); ClCOCH=CHCO—, 95—100 (из бзл.), при действии воды образует: HOOCCH = CHCO—, 200 (из сп.), а при действии спирта: C_2H_5OCOCH=CHCO—, 134—135 (из сп.); $HOOCCH_2CH_2CO$— (V), 154—155 (из сп.), при действии диазоэтана образует: $C_2H_5OCOCH_2CH_2CO$—, 73—74 (из эф.); ClCO—, 176 (из бзл.), из него действием спирта получен: C_2H_5OCO— (VI), 91—92° (из бзн.). Полный эфир I и фумаровой к-ты, т. пл. 268° (из пиридина). Производные II (указаны R и т. пл. в °C): III, 168—168,5 (из сп.); IV, 157—157,5 (из сп.); V, 225—225,5 (из пиридина); VI, 112° (из бзн.). Из I с $SOCl_2$ получен 7-(β-хлорэтил)-теофиллин (VII), т. пл. 121,5—122,5 (из воды). 20 *г* VII с р-ром 35 *г* KJ дают 13 *г* 7-(β-йодэтил)-теофиллина (VIII), т. пл. 150—151° (из воды). К 10 *г* I в 35 *мл* воды + 2,25 *г* NaOH прибавляют 12,5 *мл* дибромэтана в 20 *мл* *изо*-C_3H_7OH, в осадке получают *симм-бис*-(7-теофиллинил)-этан, т. пл. 341° (разл.; из воды + + диоксан); в маточном р-ре — 7-(β-бромэтил)-теофиллин (IX), выход 8,5 *г*, т. пл. 144—144,5° (из петр. эф.). При действии Na-малонового эфира, NaCN или C_2H_5ONa из VII, VIII и IX образуется 7-винилтеофиллин, т. пл. 173—174° (из водн. сп.), окисляется $KMnO_4$ (0°) до теофиллина. Кипячением Na-соли теобромина в избытке дибромэтана получен 1-(β-бромэтил)-теобромин, т. пл. 148—148,5° (из изопропилового эф.). В оригинале ряд опечаток. И. Матвеева

23173. Алкалоиды *Taxus*. Сообщение I. К исследованию β-диметиламиногидрокоричной кислоты. Граф, Бёддекер (Zür Kenntnis der β-Dimethylaminohydrozimtsäure. *Taxus*-Alkaloide, I. Mitteilung. Graf E., Boeddeker H.), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 7, 364—370 (нем.)

Осуществлен синтез β-диметиламиногидрокоричной к-ты (I), полученной при гидролизе таксина — алкалоида из *Taxus baccata* L. 5 *г* β-метиламино-β-фенилпропионовой к-ты (II), 2,5 *г* 35%-ного HCHO и 3,5 *г* 90%-ной HCOOH нагревают 2 часа при 60—65°, после прибавления 5 *мл* 20%-ного р-ра HCl выпадает коричная к-та; фильтрат высушивают в вакуум-эксикаторе над KOH ~ 20°; выход хлоргидрата I (III) 3,8 *г*, т. пл. 173—174 (из абс. сп.-эф.), действием Ag_2O на III получают I, т. пл. 129° (из абс. сп.); бромгид-

рат, т. пл. 163° (из абс. сп.-эф.). Тем же способом I получают из β-амино-β-фенилпропионовой к-ты. Через р-р 10 *г* III в 50 *мл* абс. спирта пропускают HCl-газ 5 час. при кипячении; выделяют этиловый эфир I, выход 72%, т. кип. 118—122°/3 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 192° (из ацетона). II получена по Родионову и Яворской (РЖХим, 1954, 12680), т. пл. 171—171,5° (из абс. сп.); хлоргидрат, т. пл. 165—166° (из абс. сп.); бромгидрат, т. пл. 159—160°. К. Уткина

23174. Алкалоиды австралийских растений семейства Rutaceae ***Evodia xanthoxyloides*** F. Muell. **V. Строение эволидина. Иствуд, Хьюз, Ритчи, Кертис** (Alkaloids of the australian rutaceae: *Evodia xanthoxyloides* F. Muell. V. A note on the constitution of evolidine. Eastwood F. W., Hughes Late G. K., Ritchie E., Curtis R. M.), Austral. J. Chem., 1955, 8, № 4, 552—555 (англ.)

Эволидин, выделенный из листьев *Evodia xanthoxyloides* и первоначально описанный как алкалоид, представляет собой циклопептид. Он содержит 7 аминокислотных остатков: аспарагиновую к-ту, 2 остатка лейцина или изолейцина, фенилаланин, пролин, серин и валин; мол. в. 769 ± 6 (для безводной формы), т. пл. 277—279° (из сп. или CH_3OH), $[\alpha]^{13°}$ $D - 127°$ (с 0,47; в сп.) (для тетрагидрата). Эволидин растворяется в CH_3OH и C_2H_5OH, конц. HCl, слаборастворим в ацетоне, не растворим в воде и $CHCl_3$. Приведены данные рентгенографич. исследования. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 40242. Е. Погребинская

23175. Применение хроматографии для изучения китайских лекарств. Часть II. Чаншань. Линь Ци-шоу, Сэ Юй, Хань Гуй-цю (中藥研究中色層分離法的應用·(二)·常山 · 林啓壽，薛愚，韓桂秋），藥學學報， Яосюэ сюэбао, 1954, **2**, № 2, 113—120 (кит.)

В целях идентификации и более глубокого изучения древнего китайского лекарственного средства — чаншаня, проведены исследования по хроматографированию на бумаге спиртовых извлечений из корней и листьев чаншаня или хуанчаншаня — *Dichroa febrifuga* Lour сем. *Hydrangeaceae*, корней хэчаншаня — *Orixa japonica* Thunberg, тучаншаня — *Hydrangea opuloides* Steud и шаньчаншаня — *Berberis vulgaris* L. Круговые бумажные хроматограммы этих извлечений из корней и листьев чаншаня различны в своей периферич. части, но имеют одинаковую центральную часть. Общая сумма алкалоидов хуанчаншаня изолировалась с помощью адсорбции из кислого водн. р-ра на катионите — сульфоугле собственного производства. Элюирование велось аммиачным спиртом. После концентрирования элюата дальнейшая очистка алкалоидов производилась на хроматографич. колонке с окисью алюминия, куда подавался хлороформенный р-р алкалоидов. Элюирование велось метиловым спиртом. Полученные алкалоиды хуанчаншаня представляют желтый порошок, состоящий из бесцветных кристаллов кубич. формы, т. пл. 105—110°, не растворимые в воде. Общее содержание алкалоидов в корнях в среднем составляют ~0,1%, в листьях ~0,47%. Алкалоиды хуанчаншаня не одинаковы с берберином и имеют состав $C_{16}H_{19}O_3N_3$, что соответствует дихроину. Я. Хаджай

23176. Алкалоиды подорожника ветвистого ***(Plantago ramosa*** syn. ***P. indica)*. II. Данилова А. В.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 7, 2069—2071

Из 15 *кг* растения, собранного в стадии цветения, экстракцией дихлорэтаном в присутствии NH_3, получено 29 *г* маслянистой суммы оснований. С р-ром пикриновой к-ты в этилацетате получено ~16 *г* пикрата индикаина (I — основание) (Данилова А. В., Коновалова Р. А., Ж. общ. химии, 1952, **22**, 2237). При восстановлении I с Pt получен аминоспирт дигидроиндикаин, $C_{10}H_{13}ON$, масло; оксалат, т. пл. 120,5—121,5° (из сп.); пикрат, т. пл. 147—148° (из сп.). При окислении I Ag_2O в аммиачном р-ре, а также HNO_3 (*d* 1,18) образуется плантагонин (II) (ссылку см. выше). Получен этиловый эфир II, т. пл. 43—45°, $[\alpha]$ $D + 29{,}4°$ (*с* 4; сп.). Описанными превращениями доказано, что I является аминоальдегидом, II — аминокислотой. А. Данилова

23177. Алкалоиды луносемянника даурского (*Menispermum dahuricum* DC). **Ильинская Т. Н.**, Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 6, 1081—1082

Из надземной части растения, собранного в фазе плодоношения на Дальнем Востоке, выделен алкалоид синомении (I). Приведены также не известные в литературе константы I: т. пл. 181—182° (из сп.); сульфат, т. пл. 180—184° (разл.); перхлорат, т. пл. 216—217°; пикрат, т. пл. 159—162°; пикролонат, т. пл. 94—95°; хлораурат, т. пл. 175—177°. Кроме I, выделено основание, т. пл. 227—229°, $[\alpha]$ $D - 120°$ (пиридин). Л. Алексеева

23178. Синтез соединений, родственных витамину А. II. Синтез 3-метил-1,3-диокси-4-пентина. Суга, Михара (ビタミン A 及び關係物質の合成. 第2報. 3-チメル-1,3-ジオキシ-ペンチン-(4) の合成. 須賀恭一, 三原一幸)，日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 4, 460—462 (япон.)

7 *г* Na добавляют к 180 *мл* жидкого NH_3 (I) при —40 до —45°, размешивают 30 мин., пропускают C_2H_2 (35 мин., 300—330 *мл/мин*), затем добавляют по каплям 25 *г* свежеперегнанного 3-оксобутанола-1 (II), размешивают 1 час и оставляют на 12 час. при 20°. После удаления NH_3 осадок промывают 400 *мл* ледяной воды, нейтрализуют 18 н. H_2SO_4, фильтруют, экстрагируют 40 *мл* C_4H_9OH, сушат, удаляют C_4H_9OH и остаток перегоняют. Выход 3-метил-1,3-диоксипентина-4 (III) 41,3%. Увеличивая кол-во исходного I до 7,5 *мл/г* II и пополняя I в процессе р-ции, повышают выход III до 54,7%. Аналогичная обработка β-ацетоэтилацетата с целью получения 3-метил-3-окси-1-ацетоксипентина-4 не дала удовлетворительных результатов.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 6828, ср. 1953, **47**, 3238.

Koji Nakanishi

23179. Строение кантаксантина. Петрачек, Цехмейстер (The structure of canthaxanthin. Petracek F. J., Zechmeister L.), Arch. Biochem. and Biophys., 1956, **61**, № 1, 137—139 (англ.)

Установлено, что кантаксантин $C_{40}H_{52}O_{211}$ (I), основной каротиноид *Cantharellus cinnabarinus* (сем. *Basidiomycete*), т. пл. 213°, имеет строение 4,4′-дикето-β-каротина. Сравнение хим. и физ. свойств природного и синтетич. I показало их полную идентичность. Приведены спектры поглощения I. Б. Плешков

23180. Изучение витамина B_1 и родственных соединений. LXI. Изучение реакции между тиамином и составными частями растений рода *Allium* (6). Юруги, Мацуока, Тогаси (Vitamin B_1 及び諸關係化合物の研究.第61報. *Allium*屬植物成分と Vitamin B_1 との反應に關する研究. 6. 萬木庄次郎, 松岡敏郎, 富樫誠)，藥學雜誌, Якугаки дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 10 1017—1021 (япон.; рез. англ.)

Луковицы *Allium togasii*, *A. rosenbachianum*, *A. fistulosum*, разновидность *caespitosum*, *Nothoscordum fragrans*, *Brodiaea uniflora* и *A. albopilosum* обработали тиамином и гомологами аллитиамина (I) и получили в качестве продуктов р-ции производные S-алкилтио-L-цистеина, которые были выделены хроматографированием на бумаге. В случае *A. bakari*, *A. vistorialis*, var. *platyphyllum* и *A. tuberosum* кол-во

образовавшегося I слегка колеблется в зависимости от времени и места сбора. Сообщение LX см. РЖХим, 1956, 50903.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 2032, ср. 1954, 48, 10750.

K. Kitsuta

23181. **Прямое окисление L-гулоно-γ-лактона в витамин С.** **Берендс, Конинг** (Direct oxidation of L-gulono-γ-lactone to vitamin. C. Berends W., Konings J.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 10, 1365—1370 (англ.)

При окислении γ-лактона D-глюконовой к-ты или -лактона -гулоновой к-ты 30%-ной $H_2O_2 + FeSO_4$ образуется соответственно D-арабоаскорбиновая или L-аскорбиновая к-та; в отсутствие HPO_3 они окисляются дальше. Р-ция ускоряется повышением т-ры до 80—90°, увеличением конц-ии ионов $Fe^{\cdot\cdot}$ и наличием избытка H_2O_2; выходы не превышают 10%.

А. Труфанов

23182. **Структура диатретина-2, полиацетиленового нитрильного антибиотика из *Clitocybe diatreta*.** **Ангел** (Structure of diatretyne 2, an antibiotic polyacetylenic nitrile from *Clitocybe diatreta*. Anchel Marjorie), Science, 1955, **121**, № 3147, 607—608 (англ.)

Диатретин-2 (I) имеет строение $HOOCCH{=}CHC{\equiv}CC{\equiv}CCN$ и отличается от диатретина-1 (II) наличием нитрильной группы вместо амидной. I в отличие от II обладает антибиотич. активностью. Структура I определялась путем изучения УФ-спектров I и продуктов его восстановления.

Л. Гольдберг

23183. **Синтез промежуточного продукта для получения хлорамфеникола и проведения некоторых родственных конденсаций.** **Гао И-шэн, Пань Бо-чуань, Лу Шунь-син, Сюй Сю-жун, Чэнь Чжи-хао** (製備氯黴素的有用中間體的合成及若干有關的縮合. 高怡生, 潘百川, 陸順興, 徐修容, 陳志豪), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 1, 24—32 (кит.; рез. англ.)

Хлоргидрат *dl-трео*-3-хлор-3-фенил-2-аминопропанола (I), промежуточный продукт для приготовления рацемич. хлорамфеникола, получают из хлоргидрата 1-фенил-2-амино-3-этоксипропанола (II), т. пл. 119—120°, с конц. HCl в запаянной трубке; при этом этоксигруппа омыляется до оксигруппы, а вторичная оксигруппа заменяется на хлор. II приготовлен следующим образом. Этиловый эфир α-бензоил-β-этоксиакриловой к-ты при гидрировании в присутствии скелетного Ni образует этиловый эфир α-этоксиметил-β-окси-β-фенилпропионовой к-ты (III), т. кип. 145—148°/2 *мм*, который обычным образом превращен в амид (IV), т. пл. 128,5—129°. Из последнего II получен по р-ции Гофмана (бромгидрат, т. пл. 129°; пикрат, т. пл. 163°) Нельзя было сделать заключение о конфигурации соединений II—IV, хотя *dl-трео*-I фактически был получен, так как Икума нашел, что как *трео-*, так и *эритро*-1-фенил-2-амино-1,3-пропандиол при обработке $SOCl_2$ дают *dl-трео*-I. Было также предпринято приготовление гомолога III, метилового эфира α-метоксиметил-β-окси-β-фенилпропионовой к-ты, т. кип. 146—149°/1,5—2 *мм*. Конденсация бензальдегида с метиловым эфиром α-бром-β-метоксипропионовой к-ты (V) по р-ции Реформатского приводит к желаемому продукту с очень плохим выходом. Однако опыт показал, что р-ция Реформатского может происходить с соединением V, содержащим метоксигруппу в β-положении α-бромэфира. Исследовалась также конденсация β-кетоимидов с CH_2O. Показано, что р-ция бензоилацетамида, *n*-нитробензоилацетамида с CH_2O в присутствии ацетата K или Na приводит к образованию α, α′-дибензоилглутарамида (VI), т. пл. 197—198° (разл.), и α,α′-ди-*n*-нитробензоилглутарамида, т. пл. 193—194° (разл.), соответственно. Строение VI подтверждено гидролизом до 1,3-дибензоилпропана. Конденсация этилового эфира *n*-нитробензоилуксусной к-ты с избытком CH_2O приводит к этиловому эфиру α,α′-диоксиметил-*n*-нитробензоилуксусной к-те, т. пл. 125—126°.

М. Линькова

23184. **Синтез анациклина.** **Кромби, Мансур-и-Худа** (Synthesis of anacyclin. Crombie L., Manzoor-i-Khuda M.), Chemistry and Industry, 1956, № 19, 409 (англ.)

Осуществлен синтез анациклина (I), ранее выделенного из *Anacyclus pyrethrum*, по следующей схеме: $HC{\equiv}C(CH_2)_2CH{=}CHCHO$ (II) → $HC{\equiv}C(CH_2)_2CH{=}CHCH{=}CHCOOH$ (III) → $HC{\equiv}C(CH_2)_2CH{=}CHCH{=}CHCONHCH_2CH(CH_3)_2$ (IV) → $CH_3(CH_2)_2C{\equiv}CC{\equiv}C(CH_2)_2CH{=}CHCH{=}CHCONHCH_2CH(CH_3)_2$ (анациклин). II получают ранее описанным методом (РЖХим, 1957, 8213), причем выход исходной $HC{\equiv}C(CH_2)_2C{\equiv}CCOOH$ был повышен с 18 до 53%. II с $CH_2(COOH)_2$ (р-ция Добнера) дает III, выход 72%, т. пл. 95°. III превращают в хлорангидрат, который с $(CH_3)_2CHCH_2NH_2$ дает IV, выход 80%, т. пл. 91°. Конденсация IV с пентином приводит к I, выход 51%, т. пл. 121°. I можно получить также из тетрадека-*транс*-2-*транс*-4-диен-8,10-дииновой к-ты, т. пл. 155°. При гидрировании I излучают N-изобутилтетрадеканамид, т. пл. 65°. Приведены данные УФ-спектров III, IV и I.

Л. Фельдштейн

23185. **Частичная структура новобиоцина (стрептонивицина). II.** **Хинман, Хуксема, Карон, Джексон** (The partial structure of novobiocin (streptonivicin). II. Hinman Jack W., Hoeksema Herman, Caron E. Louis, Jackson W. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 1072—1074 (англ.)

Новобиоцин (I) при расщеплении $(CH_3CO)_2O$ (II) образует 4-ацетокси-3-(3-метил-2-бутенил)-бензойную к-ту и нейтр. соединение (III). Действие 4 н. HCl в 60-ном спирте приводит к образованию оптически активного соединения, вероятно, этилглюкозида метоксисахара и неактивной к-ты $C_{22}H_{21}NO_6$, которая со II дает 2,2-диметилхроманкарбоновую-6 к-ту и нейтр. соединение $C_{14}H_{11}NO_5$ (IV). Деацетилирование III действием $NaOCH_3$ приводит к в-ву (V), т. пл. 276—280°, УФ-спектр которого подобен III и которое при расщеплении HCl в CH_3OH дает метилглюкозид метоксисахара $C_{10}H_{19}NO_6$ (VI) и хлоргидрат 3-амино-4,7-диокси-8-метилкумарина (VII), т. пл. > 200° (разл.; из воды и разб. сп.), полученное аналогичным образом и из IV. В мягких условиях гидролиза IV дает 7-ацетил-VII или N-ацетил-VII, которые затем превращены в VII. Бензоильное производное основания VII (т. пл. > 200°), т. пл. 309—310°, при нагревании с II в пиридине дает с хорошим выходом IV. Р-ции IV → N-ацетил-VII → VII, VII → IV и VII → N-бензоил-VII → IV идентичны р-циям модельного в-ва, полученного из 3-амино-4-оксикумарина (VIII) (Heubner, Link, J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 99). Оксазол из VIII имеет тонкую структуру, в УФ-спектре идентичную III, IV и V. Сплавление VII с KOH приводит к 2-метилрезорцин, т. пл. 117—119°, а взаимодействие с 1 н. NaOH или с реагентом Бенедикта к 2,4-диокси-*м*-толуиловой к-те. Наличие в VI уретановой группировки подтверждают в ИК-спектре полосы 1702 и 1625 $см^{-1}$. VI при кипячении в HCl в CH_3OH с выделением NH_4Cl образует циклич. эфир $C_{10}H_{16}O_6$, который с $Ba(OH)_2$ в водн.

р-ре дает теоретич. кол-во $BaCO_3$. На основании хим. свойств и ИК-спектров VI содержит также OCH_3-, OH-группу (превращение III в V) и кислородный мостик. Предлагается следующая частичная структура I. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 19363.

М. Линькова

23186. **К строению актиномицина. Брокман, Бонзак, Франк, Грёне, Муксфельдт, Зюлинг** (Zur Konstitution der Actinomycine. Brockmann H., Bohnsack G., Franck B., Gröne H., Muxfeldt H., Süling C.), Angew. Chem., 1956, 68, № 2, 70—71 (нем.)

На основании изучения продуктов расщепления актиномицина (I), результатов восстановительного ацетилирования и соответствия спектров поглощения метилового эфира 3-амино-1,8-диметилфеноксазон-(2)-

Сарк-саркозин, Прол-пролин, АИЛ — D-аллоизолейцин

дикарбонил-(4,5)-диглицина (II) с I предложена вероятная ф-ла строения I C_3, где амиды хромофора связаны с двумя пептид-лактонами. Образование I in vivo допускается по аналогии синтеза II in vitro, что обусловливает тождественность лактонов пептида. Разнообразие I зависит от последовательности связей аминокислот в пептидной цепи, тогда как хромофор у всех I идентичен.

М. Линькова

23187. **Простой синтез α-хлор-β-аминопропионовой кислоты. Гундерман, Хольтман** (Einfache Synthese der α-Chlor-β-amino-propionsäure. Gundermann K. D., Holtmann G.), Angew. Chem., 1956, 68, № 14, 462 (нем.)

При взаимодействии фталимида (I) с большим избытком α-хлоракрилонитрила (II), в присутствии CH_3ONa, образуется α-хлор-β-фталимидопропионитрил (III), т. пл. 143. Из эквимолекулярных кол-в I и II образуется α-хлор-β-(*о*-карбометокси)-бензамидопропионитрил (IV), т. пл. 96—97°. Гидролиз III и IV HCl приводит к хлоргидрату α-хлор-β-аминопропионовой к-ты (V), выход 70—80%. При р-ции III с меркаптанами, в присутствии триэтиламина, и последующем гидролизе получаются S-алкилизоцистеины. При действии NaOH или CH_3ONa на V образуются серин или O-метиловый эфир серина.

А. Лютенберг

23188. **Синтез глутаминовой кислоты конденсацией малонового эфира, формальдегида и ацетаминомалонового эфира. Хельман, Лингенс** (Synthese von Glutaminsäure durch Kondensation von Malonester. Formaldehyd und Acetaminomalonester. Hellmann H., Lingens F.), Angew Chemie, 1954, 66, № 7, 201 (нем.)

Конденсацией ацетаминомалонового эфира с 50%-ным избытком малонового эфира и параформом в присутствии каталитич. кол-ва NaOH в ксилоле (100°, 5 час.) получают тетраэтиловый эфир 1-ацетамино-1,1,3,3-пропантетракарбоновой к-ты (I), выход 80%, т. пл. 58° (из CH_3OH). Кипячением I с конц. HCl 8 час. получают глутаминовую к-ту, выход 75% (см. Hellmann H., Brendle E., Z. physiol. Chem., 1951); 287, 235; РЖХим, 1954, 30515.

Б. Дяткин

23189. **Синтез N-этилгликоциамина. Образование двойных солей между гуанидином и аминокислотами. Армстронг** (The preparation of N-ethylglycocyamine. Double salt formation between guanidines and amino acids. Armstrong Marvin D.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 5, 503—505 (англ.)

В поисках возможных антагонистов креатина синтезированы N-этилгликоциамин (I) и N-этилгликоциамидин (II). При р-ции N-этилглицина (III) с NH_2CN сначала образуется стойкий комплекс I и III (IV). Действием бромгидрата S-этилизотиомочевины на р-р III в конц. NH_4OH, а также действием солей гуанидина (V) на спирт. р-р III получены стойкие соли (VI) состава III + V + HBr или HCl. Из других аминокислот (аланин, глицин, саркозин, N-фенилглицин, N- и NN-замещ. глицины) только N-метил-DL-аланин (VII) образует с солями V стойкие двойные соли

IVR=(C_2H_5)CH_2COO^-; VIR=X^- (X=Cl, Br)

(VIII) типа VI. Креатин и аргинин с III не образуют солей типа IV. Приведены возможные структуры IV и VI. Комплексы гуанидиновых и COOH-групп в белках, может быть, обусловливают стойкость молекул в нативном состоянии; денатурирующий эффект солей V на белки, вероятно, связан с диссоциацией связей этого типа. К р-ру 89,4 *г* III в 90 *мл* воды добавляют 35 *г* NH_2CN и 1 *мл* конц. NH_4OH, через 10 дней насыщают NH_3, выход моногидрата I 63,8 *г*, выход I 52 *г*, т. пл. 264—270° (разл.; из воды, осажден. сп.), при 195° сублимирует. Р-р 6 *г* I в 10 *мл* конц. HCl нагревают 2 часа, выпаривают в вакууме досуха, добавляют 10 *мл* абс. спирта, снова выпаривают, растворяют в 10 *мл* горячей воды, подщелачивают конц. NH_4OH и высаливают II 2 объемами горячего CH_3OH. Выход II 96%, т. пл. 270—275° (разл.; из воды). При 195° сублимирует. К р-ру 10,3 *г* III в 10 *мл* воды добавляют р-р 4,4 *г* NH_2CN в 4 *мл* воды и 2 капли конц. NH_4OH, через 10 дней, выпаривают в вакууме досуха (40°) и переосаждают из абс. спирта, выход IV 98%, т. пл. 175—176° (из сп. + вода), после плавления застывают и плавятся второй раз при 231—232°. Суспензию 5 *г* IV в 5 *мл* конц. NH_4OH нагревают до 40° и через 12 час. (0°) выделяют моногидрат I, выход I 80%. Р-р 5,2 *г* III в 5 *мл* конц. NH_4OH добавляют к р-ру 10 *г* бромгидрата S-этилизотиомочевины в 20 *мл* конц. NH_4OH; выход VI HBr 86%, т. пл. 186—187° (из абс. сп. + вода). Из р-ра 0,52 *г* III и 0,70 *г* V·HBr в абс. спирте при охлаждении выпадает VI·HBr, выход 87%. При обработке пикриновой к-той выделяется пикрат гуанидина, выход 98%; VI (HCl) получают аналогично VI (HBr). Выход 85%, т. пл. 174—176° (абс. сп.). Из VII (+½ H_2O) и V (HBr) в абс. спирте получают VIII (HBr), выход 65%, т. пл. 133—135° (абс. сп.). VIII·HCl, выход 73%, т. пл. 122—124° (абс. сп.). Из L-глутаминовой к-ты и V-карбоната (суспензия в воде) получают глутамат гуанидиния, выход 72%, т. пл. 192—195° (из сп. + вода).

Л. Май

23190. **Синтез аминокислот алифатического ряда из производных тиофена. I. Синтез α-аминокислот. Гольдфарб Я. Л., Фабричный Б. П., Шалавина И. Ф.,** Ж общ. химии, 1956, 26, № 9 2595—2602

Алифатич. α-аминокислоты с нормальной и разветвленной цепью атомов C получены из производных тиофена с помощью аминонитрильного синтеза, при котором альдегиды тиофенового ряда ф-л SC(R) = = CHCH = CCHO (I) (R = H, CH_3, C_2H_5, *трет*-C_4H_9) и HC = C(CH_3) = SC(CH_3) = CCHO (II) превращаются в соответствующие тиениламинокислоты ф-л SC(R)(= = CHCHCCH(NH_2)COOH (III) и HC=C(CH_3)SC(CH_3)= =CCH(NH_2)COOH (IV), дающие при гидрогенолизе

алифатич. α-аминокислоты ф-лы $R(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$ (V) и $CH_3CH_2CH_2CH(C_2H_5)CH(NH_2)COOH$ (VI). На примере получения α-аминокапроновой к-ты из оксима 2-тиенилглиоксиловой к-ты (VII) показана возможность синтеза алифатич. аминокислот гидрогенолизом оксимов кетокислот ряда тиофена. Смесь р-ров 0,26 моля KCN в 30 *мл* воды, 0,29 моля NH_4Cl в 40 *мл* воды, 0,26 моля I ($R = CH_3$) в 130 *мл* CH_3OH и 40 *мл* конц. водн. NH_3 встряхивают 4 часа при 25°, затем выливают в 500 *мл* воды и экстрагируют C_6H_6. Из бензольного экстракта, промытого разб. (1 : 1) HCl, выделяют 2,2 *г* не вошедшего в р-цию альдегида. Солянокислый экстракт кипятят 4 часа, затем в вакууме от него отгоняют вместе с частью воды немного альдегида. Остаток (250 *мл*) обрабатывают активированным углем и упаривают в вакууме досуха. Из р-ра получившейся смеси хлоргидрата III ($R = CH_3$) и NH_4Cl добавлением насыщ. р-ра Cu-ацетата осаждают 24,3 *г* (49,2%) Cu-соли α-амино-(5-метил-2-тиенил)-уксусной к-ты. Свободную III ($R = CH_3$) получают пропусканием H_2S в суспензию ее Cu-соли, выход 41,5%, т. разл. 199—200°; хлоргидрат, т. пл. 182—183°; *n*-толуолсульфопроизводное, т. пл. 176—177°. Аналогично получают другие III (указаны R, выход, т-ры плавления аминокислоты и ее *n*-толуолсульфопроизводного) : α-амино-(5-этил-2-тиенил)-уксусную к-ту (C_2H_5; 37,5; 213° (из разб. сп.); 172—173° (из разб. сп.), α-амино-(2-тиенил)-уксусную к-ту (H; 28%; 223—224° (из воды); 159—160° (из разб. сп.) и α-амино-(5-*трет*-бутил-2-тиенил)-уксусную к-ту (*трет*-C_4H_9; 29%; 186—187° (из воды); 159,5—160,5°). При получении последней аминокислоты в качестве побочного продукта был выделен 5-*трет*-бутил-2-тиениламин; хлоргидрат, т. пл. 185—186° (из воды). Из II методом аминонитрильного синтеза получают IV, выход 40%, т. пл. 203—204° (из воды); *n*-толуолсульфопроизводное IV, т. пл. 172—173° (из разб. сп.). Смесь 9 *г* скелетного Ni и р-ра 2 *г* III ($R = CH_3$) и 0,7*г* Na_2CO_3 в 100 *мл* воды кипятят при перемешивании 1 час, Ni отфильтровывают; фильтрат, упаренный в вакууме до объема ~ 50 *мл*, подкисляют CH_3COOH. Выделяют 0,76 *г* α-аминоэнантовой к-ты (V, $R = CH_3$), т. пл. 279—280° (из воды). Из маточного р-ра прибавлением р-ра Cu-ацетата выделяют 0,16 *г* Cu-соли V ($R = CH_3$), общий выход 53%. Бензоильное производное V ($R = CH_3$) имеет т. пл. 133—134°. Аналогично проводят гидрогенолиз III ($R = H$ и $R = C_2H_5$) и IV, при этом получают соответствующие V и VI: α-аминокапроновую к-ту (выход 59%; т. пл. 275—277°; бензоильное производное, т. пл. 132°, α-аминокаприловую к-ту (выход 41%; т. пл. 270—271°; бензоильное производное, т. пл. 125—126°) и σ-амино-β-этилкапроновую к-ту (выход 51%; т. пл. 244—246° (из воды); *n*-толуолсульфопроизводное, т. пл. 105,5—107° (из разб. сп.). Смесь 15 *г* скелетного Ni с р-ром 3 *г* VII и 1,3 *г* Na_2CO_3 в 50 *мл*, воды и 20 *мл* насыщ. водн. NH_3 перемешивают 2 час. при 70—75°. Ni отфильтровывают, из фильтрата прибавлением р-ра Cu-ацетата выделяют Cu-соль α-аминокапроновой к-ты, из которой действием H_2S получают свободную аминокислоту, не дающую депрессии т-ры плавления с аминокислотой, полученной гидрогенолизом III ($R = H$). И. Шалавина

23191. Новый общий метод получения аминокислот алифатического ряда. Гольдфарб Я. Л., Фабричный Б. П., Шалавина И. Ф., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 2, 305—308

Новый общий метод получения алифатич. аминокислот с различным положением аминогруппы по отношению к карбоксилу состоит в следующем: р-цией тиофена с хлорангидридами ω-карбалкоксикислот синтезируют кетокислоты ф-лы $TCO(CH_2)_nCOOH$ (I) (здесь и далее T = 2-тиенил; n = 2,3,4,7,8), которые р-цией с NH_2OH переводят в соответствующие оксимы ф-лы $TC(=NOH)(CH_2)_nCOOH$ (II), которые восстанавливают амальгамированным Al в аминокислоты ф-лы $TCH(NH_2)(CH_2)_nCOOH$ (III), гидрогенолизом последних с помощью скелетного Ni получают алифатич. аминокислоты общей ф-лы $CH_3(CH_2)_3CH(NH_2)(CH_2)_nCOOH$ (IV). I синтезированы по ранее известному способу (Papa, Schwenk, Hankin, J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 3021); I ($n = 7$), имеет т. пл. 62—63,5° (из разб. сп.). Р-р 50,4 *г* I ($n = 2$), 61 *г* NaOH и 57,5 $HN_2OH \cdot HCl$ в 550 *мл* воды кипятят 4 часа. Подкислением р-ра конц. HCl выделяют 50,5 *г* II ($n = 2$), выход 92%, т. пл. 135° (из воды). Аналогично с выходом 87—88% получают другие II (указаны n и т-ры плавления): 3, 123—124° (из воды); 4, 116,5—118° (из воды); 7, 114,5—115° (из разб. сп.); 8, 106—106,5° (из разб. сп.). Смесь амальгамированного Al, полученного из 24 *г* Al в зернах, 12 *г* II ($n = 2$) и 240 *мл* воды встряхивают 16 час. Отделяют осадок, фильтрат упаривают в вакууме досуха, остаток промывают абс. спиртом. Получают 3,88 *г* γ-(2-тиенил)-γ-аминомасляной к-ты (III, $n = 2$), т. пл. 170—171° (из разб. сп.), выход 34,8%; *n*-толуолсульфопроизводное, т. пл. 131,5—132°. Аналогично получены другие аминокислоты ф-лы III (указаны n, выход, т-ры плавления III и соответствующего *n*-толуолсульфопроизводного): δ-(2-тиенил)-δ-аминовалериановая к-та (3; 42%; 156—157° (из разб. сп.); 128—129° (из разб. сп.)), ε-(2-тиенил)-ε-аминокапроновая к-та (4; 28,2%; 166—168° (из смеси C_2H_5OH и *изо*-C_3H_7OH); 81,5—83° (из разб. сп.)), ϑ-(2-тиенил)-ϑ-аминопеларгоновая к-та (7; 20,8; 167—169°; 114,5—115,5° (из разб. сп.)) и ι-(2-тиенил)-ι-аминокаприновая к-та (8; 152—153,5° (из разб. сп.)). Смесь 5,0 *г* III ($n = 2$), 250 *мл* воды и 25 *г* скелетного Ni перемешивают 3 часа при 65—70° (до отрицательной качеств. р-ции р-ра на S). Ni отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме досуха. Получают 3,5 *г* γ-аминокаприловой к-ты (IV, $n = 2$), кристаллизующейся с 1 молекулой воды, выход 73%, т. пл. безводной аминокислоты 147—149° (из разб. сп.); *n*-толуолсульфопроизводное, т. пл. 99—100° (из разб. сп.). Аналогично получают другие аминокислоты ф-лы IV (указаны n, выход, т-ры плавления IV и соответствующего *n*-толуолсульфопроизводного): δ-аминопеларгоновую к-ту (3; 53%; 129—129,5° (из *изо*-C_3H_7OH); 96,5—98° (из разб. сп.)), ε-аминокаприновую к-ту (4; 40%; 190,5—192° (после осаждения эфиром из р-ра в спирте); 98—98,5° (из разб. сп.) и ϑ-аминотридекановую к-ту (7; 47,5%; 127—129° (из абс. *изо*-C_3H_7OH); 58—59° (из разб. сп.). И. Шалавина

23192. О диазореакции 3,5,3'-трийодотиронина и структуре моноазотрийодотиронинов. Барак, Моррен (Note zur la diazoréaction de la 3,5,3'-triiodothyronine et la structure des monoazotriiodothyronines. Barac G., Morren H.), Bull. Soc. chim. biol., 1955, **37**, № 9—10, 939—941 (франц.)

При взаимодействии L-3,5,3'-трийодотиронина с диазосульфобензолом получен L-5'-(1-*азо*-4-сульфофенил)-3, 5,3'-трийодотиронин. Р-ция не сопровождается выделением йода, как в случае тироксина. Этот синтез подтверждает предыдущее указание автора (РЖХим, 1954, 16371) об орто-положении диазогруппы в моноазотрийодотиронинах по отношению к гидроксилу. Л. Горецкий

23193. Получение и циклизация 4-карбокси-DL-триптофана. Уле, Робинсон (The preparation and cyclization of 4-carboxy-DL-tryptophan. Uhle Frederick C., Robinson Stephen A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 3544—3546 (англ.)

В развитие работ по синтезу лизергиновой к-ты (Uhle, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 761; 1951, **73**, 2402) получен N-ацетил-4-карбокси-D,L-триптофан (I). При циклизации I образует 1-ацетил-4-диацетамино-5-ацетокси-1,2-дигидро-[cd]-индол (II), который при гидролизе дает дибромгидрат 4-амино-5-окси-1,2-дигидробенз-[cd]-индола (III). При менее длительной циклизации I, кроме II, образуется 1-ацетил-4-ацетамино-5-ацетокси-1,2-дигидробенз-[cd]-индол (IV). Основание III при ацетилировании превращается в IV. Обработка II разб. водн. NaOH ведет к 1-ацетил-4-ацетамино-5-окси-1,2-дигидробенз-(cd)-индолу (V). При изомеризации основания III образуется 5-кето-4-ацетамино-1,5-дигидробенз-(cd)-индол (VI) (см. РЖХим, 1954, 21629). К р-ру 0,06 моля Na в 50 *мл* абс. спирта прибавляют р-р 0,06 моля этилового эфира ацетаминоциануксусной к-ты в 120 *мл* абс. спирта, затем 0,05 моля 4-цианограмина и 0,1 моля $(CH_3)_2SO_4$ оставляют на 48 час., получают этиловый эфир α-ацетамино-α-циан-β-(4-циан-3-индол)-пропионовой к-ты (VII), выход 82,7%, т. пл. 238—240° (из сп.). К р-ру 0,28 моля KOH в 36 *мл* воды добавляют десятью порциями 0,028 моля VII, кипятят 60 час., добавляют 0,28 моля конц. HCl (к-та), оставляют на 24 часа (0°), получают хлоргидрат 4-карбокси-D,L-триптофана (VIII), выход 83%, т. пл. 200—225° (из разб. HCl (к-ты)); нейтр-цией CH_3COONa и переводом через Cu-соль VIII превращают в основание VIII, т. пл. 280—300° (из воды). К р-ру 0,004 моля VIII в 20 *мл* воды добавляют 6 *мл* 2 н. водн. NaOH, к смеси при перемешивании и охлаждении добавляют попеременно 10 порций $(CH_3CO)_2O$ (всего 2,04 *г*) и 10 порций по 1,8 *мл* 2 н. водн. NaOH, обрабатывают 3,8 *мл* конц. HCl (к-та), оставляют (36 час., 0°), получают гидрат I, выход 83%, т. пл. 146—147° (из воды); безводн. I, т. пл. 228—229°. К 125 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при кипении, в отсутствие света, добавляют десятью порциями смесь 0,01 моля гидрата I и 0,01 моля KCN, кипятят 45 час., получают II, выход 58%, т. пл. 190—192° (из абс. сп.). В тех же условиях, при кипячении лишь 2 часа, образуется IV, т. пл. 253—255° (из сп.), в маточном р-ре — II. Смесь 1,5 *мл* лед. CH_3COOH, 2,5 *мл* 48%-ной HBr (к-ты) и 0,001 моля II кипятят 1 час. через 20 час. (0°) получают III, выход 80%, т. пл. > 360°. К р-ру 0,003 моля II в 20 *мл* спирта прибавляют при 0° 1 *мл* (0,003 моля) 3 н. водн. NaOH, через 4 часа (0°) получают V, выход 87%, т. пл. 249—251° (из сп.). Из III и насыщ. водн. р-ра CH_3COONa (0°) получают свободное основание III, т. пл. 135—140°; 100 *мг* его кипятят со смесью 15 *мл* тетралина, 25 *мл* ксилола и 200 *мг* 10%-ного Pd/C в токе H_2 (5 час.), экстрагируют 0,1 н. HCl, экстракт ацетилируют $(CH_3CO)_2O + CH_3COONa$ (0°, 1 час), получают 40 *мг* VI, т. пл. 254—256° (из CH_3OH). При ацетилировании реакционной смеси без экстракции, кроме VI, образуется немного в-ва с т. пл. 262—263° (из CH_3OH). не идентифицированного. Приведены данные УФ-спектра II. Все т-ры плавления исправлены.

Г. Швехгеймер

23194. Изучение фотоокисления триптофана. I. Прямое фотоокисление триптофана. II. Фотоокисление в присутствии иона двухвалентного железа. III. Фотоокисление, сенсибилизированное метиленовым синим. Йосида, Като (トリプトファンの光酸化に關.する研究.第 1 報.トリプトファンの直接的光酸化.第 2報.第一鉄イオン存在下のトリプトファンの光酸化.第 3 報 トリプトファンのメチレン青増感光酸化. 吉田善一, 加藤勝), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 1, 106—109, 109—112, 112—115 (япон.)

I. Освещение 0,1%-ного водн. р-ра триптофана (I) вызывает фотоокисление I до кинуренина (II) и 3-оксикинуренина (III), в то время, как в темноте I дает только II и со значительно меньшей скоростью. Механизмы р-ций на свету и в темноте, вероятно, аналогичны предложенным Уиткопом (J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2188). Образование III на свету может быть объяснено, как результат действия радикала OH, получающегося под действием света из промежуточного продукта (IV).

II. Фотоокисление I (0,05%-ный водн. р-р) до II и III сенсибилизируется метиленовым синим (0,01%-ный водн. р-р) при освещении лампой в 100 *вт.* H_2O_2 в облучаемом р-ре не обнаружена.

III. 0,1%-ный водн. р-р I, содержащий 0,01% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, окисляется как на свету, так и в темноте до II и III. Промежуточно образующийся IV вероятно разлагается ионами Fe^{2+} с образованием $Fe^{3+}OH^-$; последний разлагается до Fe^{2+} и OH при фотореакции; OH атакует ядро II, давая III. В темноте III образуется за счет механизма, аналогичного предложенному ранее (см. Uri, Chem. Rev., 1952, **50**, 407).

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 12437. O. Simamura

23195. Полиаминополикарбоновые кислоты из полиэтиленаминов. Фрост (Polyaminopolycarboxylic acids derived from polyethyleneamines. Frost Albert E.), Nature, 1956, **178**, № 4528, 322 (англ.)

Синтезированы диэтилентриаминопентауксусная (I) и триэтилентетраминогексауксусная (II) к-ты р-цией диэтилентриамина и триэтилентриамина с NaCN и формальдегидом в щел. среде. К-ты выделены с помощью ионообменной смолы (Дауэкс-50, водородная форма) и очищены перекристаллизацией из воды. Определены константы диссоциации (25°, 0,1 *M* KNO_3) I и II соответственно: p*K*1 1,79,—; p*K*2 2,56, 2,64; p*K*3 4,42, 4,08; p*K*4 8,76, 6,26; p*K*5 10, 42, 9,67; p*K*6 —, 10,82. Для I определены также константы диссоциации в 0,1 *M* KCl (25°): p*K*1 1,90; p*K*2 2,70; p*K*3 4,42; p*K*4 10,62; p*K*5 12,59. Предложены ф-лы строения биполярных ионов I и II.

Ю. Швачкин

23196. Полимеризация фенилтиокарбониламинокислот и пептидов. Уэймут (The polymerization of phenylthiocarbonyl amino-acids and peptides. Weymouth F. J.), Chemistry and Industry, 1956, Apr., R34—R35 (англ.)

Статья посвящена замечаниям относительно недавно опубликованного метода получения полипептидов (I) термич. полимеризацией фенилтиокарбониламинокислот (II) и пептидов (РЖХим, 1955, 40273; 1956, 65110). Автор утверждает, что предложенный метод не дает I с такими высокими мол. весами, как это указано в работах Ногуши, и что мол. веса завышены в ~ 40—50 раз. В противоположность Ногуши и др., которые сплавлением этилового эфира фенилтиокарбонилглицина с карбобензоксиглицином (III) получили продукт разветвленного строения $C_6H_5CH_2OCONHCH_2CON(CH_2COOH)CONHCH_2COOH$, автор, повторив эти опыты, получил только эфир карбобензоксиглицилглицина (выход 45%) и неизмененное исходное в-во. Подобный результат был получен и при сплавлении III с карбонилсодержащим эфиром глицина. Автор считает, что хотя I и могут быть получены полимеризацией II, однако, их выход мал, а мол. вес сравнительно невелик.

С. Виноградова

23197. Последние достижения химии пептидов. Кеннер (Recent progress in the chemistry of peptides. Kenner G. W.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3689—3700 (англ.)

Обзор. Библ. 124 назв.

23198. Бромирование окситоцина, окисленного надмуравьиной кислотой. Реслер, Виньо (Bromination of performic acid-oxidized oxytocin. Ressler Charlotte, Vigneaud Vincent du), J. Biol. Chem., 1954, **211**, № 2, 809—814 (англ.)

Бромирование окситоцина (I), окисленного надмуравьиной к-той в лед. CH_3COOH или в слабом водн. HBr, ведет к образованию дибромпроизводного I без разрушения молекулы. Воздействие же одной бромной водой на окисленный I влечет за собой расщепление его молекулы. Бромпроизводное I устойчиво в р-рах слабых щелочей и к-т, но быстро расщепляется на 2 части при действии бромной воды. I не расщепляется, если перед добавлением бромной воды обработать его динитрофторбензолом и таким образом затруднить галоидирование тирозина. См. также РЖХим, 1954, 41328. Библ. 11 назв. М. Риш

23199. Синтез трех полиацетиленовых эфиров, встречающихся в природе. Белл, Джонс, Уайтинг (The synthesis of three naturally-occurring polyacetylenic esters. Bell Jan, Jones E. R. H., Whiting M. C.), Chemistry and Industry, 1956, № 24, 548—549 (англ.)

Синтезированы три ацетиленовых эфира *цис*-$R(C{\equiv}C)_2CH{=}CHCOOCH_3$ (I) ($R{=}CH_3CH_2CH_2$—, *цис*-$CH_3CH{=}CH$— и $CH_3C{\equiv}C$—), ранее выделенных из растений. При дробной перегонке неочищ. 1-хлорпентен-2-ина-4 получен *цис*-изомер, который, будучи переведен через ацетат, после гидролиза дал *цис*-спирт (II) $CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{=}CHCH_2OH$ окислительным сочетанием II с избытком пентина-1, *цис*-пентен-2-ина-4 или пентадиина-1,3 $CuCl_2 + H_2O_2$ получено три *цис*-спирта $R(C{\equiv}C)_2CH{=}CH \cdot CH_2OH$ (III), последний из них имеет т. пл. 42,5°. Окисление III с MnO_2 дало высокие выходы соответствующих *цис*-альдегидов, которые окислены CrO_3 до *цис*-кислот, т. пл. 72—74°, 96,5—99,5° и 150° (разл.). При метилировании к-т получены I, т. пл. 31—32°, 34—35° и 114—115°, идентичные природным.

А. Лютенберг

23200. Синтез и свойства фосфата оксипировиноградной кислоты. Баллу, Хесс (The synthesis and properties of hydroxypyruvic acid phosphate. Ballou Clinton E., Hesse Robert), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3718—3720 (англ.)

Синтезирован фосфат оксипировиноградной кислоты (I), для чего циклогексиламмониевая соль (II) диметилкеталя монофосфата диоксиацетона (III) превращена в K-соль III, окисленную $KMnO_4$ в K-соль (IV), превращенную в свободную к-ту пропусканием через дауэкс 50 (H+) (V). IV гидролизован в I. Аналогичные результаты получаются и с диэтилацеталями соответствующих в-в, с той разницей, что в этом случае гидролиз в последней стадии протекает значительно легче, чем с IV. Фосфатная группа I легко отщепляется нагреванием при 90° с 1 н. р-ром HCl и значительно труднее с 1 н. р-ром щелочей; условия полного гидролиза I в щел. среде не определены; дефосфорилированием I кислотной фосфатазой получена с 92%-ным выходом оксипировиноградная к-та, охарактеризованная восстановлением дегидрогеназой молочной к-ты в присутствии восстановленного дифосфопиридиннуклеотида. Р-р 1 *г* II в 25 *мл* 1 н. р-ра KOH разбавляют 50 *мл* воды, упаривают при 35°, приливают 25 *мл* воды, охлаждают льдом, приливают 0,75 *г* $KMnO_4$, оставляют на 36 час. при 20°, избыток $KMnO_4$ удаляют 30%-ным р-ром H_2O_2, пропускают через V, вымывают водой, к р-ру добавляют циклогексиламин до pH 8, упаривают досуха при 40—45°, остаток извлекают 25 *мл* теплого (40—45°) абс. спирта, добавляют 60 *мл* эфира, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 1 *мл* воды, приливают несколько капель циклогексиламина, добавляют ацетон, оставляют на ночь при 5° и получают IV, выход 87%, т. пл. 183—185°; аналогично получают соответствующий диэтилкеталь, т. пл. 170—173°. 0,01 *г* IV в 10 *мл* воды встряхивают с 2 *мл* V, р-р оставляют на 4 дня при 40° и выделяют I в виде Ba-соли, выход 0,07 *г*. Д. Витковский

23201. Окисление линолевой кислоты в присутствии 20-метилхолантрена. Тедески, Де-Чикко (Ossidazione dell'acido linoleico in presenza di 20-metilcolantrene. Tedeschi Guido Giacomo, De Cicco Armando), Ricerca scient., 1956, **26**, № 5, 1499—1505 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

В связи с исследованием механизма действия канцерогенных в-в на процессы окисления в организме изучено влияние 20-метилхолантрена (I) на окисление линолевой к-ты (II). При УФ-облучении I катализирует окисление этилового эфира II в CCl_4 при обычной т-ре, одно лишь облучение или добавка I в темноте не ускоряют р-ции. Окисление NH_4-соли II в водн. р-ре ускоряется добавками I в темноте, но лишь в присутствии H_2O_2. Л. Яновская

23202. Ненасыщенные жирные кислоты молочного жира. III. Геометрическая изомерия. Смит, Фриман, Джэк (The unsaturated fatty acids of milk fat. III. Geometrical isomerism. Smith L. M., Freeman N. K., Jack E. L.), J. Dairy Sci., 1954, **37**, № 4, 399—406 (англ.)

Изучены ИК-спектры фракций метиловых эфиров к-т молочного жира (приведены кривые и данные). В фракциях C_{12}—C_{18}, содержащих одну двойную связь, обнаружено 14—27% *транс*-изомеров (полоса 10,35 μ). К-та C_{10} содержит двойную связь на конце цепи у $C_{(9)}$. В одной из C_{18}—C_{20}-фракций, содержащей ≈15% к-т с двумя сопряженными связями, эти связи имеют главным образом *цис-транс*-конфигурацию. Сообщение II см. РЖХимБх, 1956, 10794. А. Лютенберг

23203. Исследования в ряду сфинголипидов. IV. Установление конфигурации углеродного атома, связанного с аминогруппой в сфингозине. Проштеник, Мунк-Вейнерт, Сунко (Studies in the sphingolipids series. IV. Determination of the configuration of the amino carbon atom in sphingosine. Prostenik M., Munk-Weinert M., Sunko D. E.), J. Organ. Chem., 1954, **21**, № 4, 406—409 (англ.)

Конфигурация $C_{(2)}$-атома в сфингозине (I) установлена хим. путем. I превращен в (—)-сфингин (см. Сообщение III; РЖХим, 1955, 55003); его (+)-N-бензоильное производное (II), полученное описанным ранее методом (Carter, Humiston, J. Biol. Chem., 1951, **191**, 727), т. пл. 112—114°, $[\alpha]^{20}D + 21{,}9°$ (*c* 2; хлф.), дает при обработке $SOCl_2$ (+)-1-хлор-2-бензоиламинооктадекан (III); восстановлением $LiAlH_4$ III превращен в (+)-2-бензиламинооктадекан (IV). Гидрогенолизом IV получен (+)-2-аминооктадекан (V); его гексагидрофталоильное производное (VI), т. пл. 44—45° (из сп.), $[\alpha]^{23}D + 6{,}31°$ (*c* 3,1; хлф.), идентично с тем же в-вом, синтезированным из природного L-аланина, а также из 2-октадеканона (РЖХим, 1956, 22366). Сделан вывод, что $C_{(2)}$ имеет D-конфигурацию и что природный I является *транс- эритро*-D-1,3-диокси-2-аминооктадеценом-4. Выход III 0,6 *г* из 1 *г* II, т. пл. 101—102° (из абс. сп), $[\alpha]^{20}D + 33{,}57°$ (*c* 1,83; хлф). Выход IV 410 *мг* из 550 *мг* III, масло, т. кип. 130—140° (давление не указано). Из 180 *мг* IV и 96 *мг* бензоил-D-аланина в 1 *мл* ацетона (12 час., 0°) получена соль $C_{35}H_{56}O_3N$, выход 84 *мг*, т. пл. 80° (из ацетона), $[\alpha]^{23}D - 21{,}9°$ (*c* 2,50; сп.). С бензоил-D-аланином IV кристаллич. соли не дает. Гидрогенолизом 500 *мг* IV в 15 *мл* спирта с 200 *мг* 10%-ного Pd/BaSO₄ (1 *ат*, ∼20°, 30 мин.) получен V, выход 235 *мг*, т. кип. 90—100°/0,01 *мм*, т. пл. 75—78°, $[\alpha]^{20} D + 2{,}78°$ (*c* 4,68; хлф.). Ацетилирование (100 *мг*

V, 1 *мл* C_5H_5N, 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 100°, 1 час) приводит к (−)-2-ацетиламинооктадекану, выход 80 *мг*, т. пл. 90—91° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ − 4,60° (*с* 2,61; хлф.). При нагревании 237 *мг* **V** с 130 *мг* фталевого ангидрида (140°, 1 час.) получен (+)-2-фталоиламинооктадекан (**VII**), выход 186 *мг*, т. пл. 60—61° (из сп.), $[\alpha]^{24}D$ +10,93° (*с* 3,02; хлф.). Гидрирование 160 *мг* **VII** в 20 *мл* спирта + 100 *мг* PtO_2 (21°, 1 *ат*, 3 часа) приводит к **VI**, выход 186 *мг*, т. пл. 60—61° (из сп.), $[\alpha]^{24}D$ + 10,93° тетрадецилмалоновой к-ты (получен из 0,15 моля к-ты) в 150 *мл* C_6H_6 прибавляют к взвеси 3,2 *г* Na в 100 *мл* C_6H_6 (2 часа), приливают р-р 0,136 моля фталоил-L-аланилхлорида в 150 *мл* C_6H_6 через 7 час., прокипятив 10 мин., прибавляют 10 *мл* лед. CH_3COOH, кипятят 2 часа, получают (−)-2-фталоиламино-3-октадеканон (**VIII**), выход 14 *г*, т. пл. 78—79° (из сп.), $[\alpha]^{18}D$ − 3,2° (*с* 5; хлф.), −3,1° (*с* 10; хлф.); оксим, т. пл. 93—93,5° (из петр. эф.). Взвесь 845 *мг* **VIII** в 2,5 *мл* $CHCl_3$ + + 2,5 *мл* этандитиола насыщают сухим HCl (15 час., 0—5°); выделенный неочищ. тиокеталь кипятят 7 час. со скелетным Ni в спирте, получают **VI**. Р-р **VI** в спирте нагрет с 17%-ным KOH (100°, 10 мин.), при подкислении HCl (1 : 1) выпадает 2-(*о*-карбоксигексагидробензоиламино)-октадекан, т. пл. 77—80° (из 70%-ного сп.; т. размягч. при 60°). Р. Тоштейн

23204. Синтез сфингозинов. Гроб, Гадьян (Synthesis of the sphingosines. Grob C. A., Gadient F.), Chemistry and industry, 1956, № 26, 660—661 (англ.)

Описан стереоспецифич. синтез *эритро*- и *трео*-изомеров сфингозина (**I**). Катализируемой основаниями конденсацией 2-гексадецин-аля-1 с нитроэтанолом получен 1,3-диокси-2-нитро-октадецин-4, т. пл. 74—75°, который с бензальдегидом и $ZnCl_2$ дает бензальпроизводное (**II**), т. е. 2-фенил-4-пентадецинил-5-нитродиоксан (1,3) в двух изомерах с т. пл. 34—35° и 74—75°, различающихся положением C_6H_5-группы при $C_{(2)}$, но оба с *цис*-положением алкинил- и NO_2-групп. Оба изомера **II** при восстановлении амальгамированным Al с последующим ацетилированием и мягким кислым гидролизом циклич. ацеталя образуют *трео*-1,3-диокси-2-ацетиламинооктадецин-4 (**III**), т. пл. 104—105°. При гидрировании на Pd **III** дает *трео*-N-ацетил-дигидросфингозин (**IV**), т. пл. 105°, а частичное восстановление тройной связи **III**; Na в кипящем *н*-C_4H_9OH приводит к *рац*-*трео*-**I**; триацетат, т. пл. 69—71°, $\lambda_{макс}$ 10,35 *мμ* (в CS_2). При кратковременном взаимодействии обоих *цис*-эпимеров **II** с C_2H_5ONa в спирте они переходят в эпимеры **II** с *транс*-положением алкинил- и NO_2-групп и с т. пл. соответственно 35—36° и 58—60°; из них получены: *эритро*-**III**, т. пл. 61—62°, *эритро*-**IV**, т. пл. 123—125° и *рац*-*транс*-*эритро*-**I**; триацет, т. пл. 90—91°. И. Котляревский

23205. Эфирное масло семян *Aglaia odorotissima* Blume Bijdrs. Баслал (Essential oil from the seeds of *Aglaia odorotissima* Blume. Bijdr. Baclas K. K.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 7, 445—449 (англ.)

Исследован состав эфирного масла *Aglaia odorotissima* Blume. Bijdr., которое используется в индейской медицине при лечении дизентерии, кожных болезней и др. Из высушенных семян масло получено с выходом 0,1%, d^{20} 0,9295, $n^{20}D$ 1,5013, $[\alpha]^{20}D$ + 3,3. При перегонке 20 *мл* масла в вакууме (15 *мм*) выделены: цинеол (содержание в масле ~ 11%), α-терпинеол, α-цитраль, аромадендрен. В остатке (1,5 *мл*) содержатся неидентифицированные углеводороды состава $C_{15}H_{24}$. В. Черкаев

23206. О химическом строении калофиллолида. V. Расщепление калофиллолида кислотой; выделение 2,2-диметил-5-окси-4′-фенил-α-пироно)-7,8-хромана и его метилового эфира. Полонская (Sur la constitution chimique du calophyllolide. V. Degradation acide du calophyllolide: isolement de la diméthyl-2,2, hydroxy-5 (phényl-4′ α-pyrono)-7,8 chromane et de son éther méthylique. Polonsky Judith M-me), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 6, 914—922 (франц.)

При действии конц. HJ и P на калофиллолид (**I**) выделено 5 в-в; из них идентифицированы: тиглиновая к-та (**II**), 2,2-диметил-5-окси-(4′-фенил-α-пирон)-7,8-хроман (**III**) и его метиловый эфир $C_{21}H_{20}O_4$ (**IV**). Проведена р-ция 5,3 *г* **I** с 120 *мл* HJ (*d* 1,7) + 1 *г* красного P (2 часа, 145—150°, атмосфера CO_2); из растворимой в эфире кислотной части продуктов р-ции выделено 245 *мг* **II** и 93 *мг* в-ва $C_{11}H_{12}O_4$, т. пл. 135—140° (из воды, после возгонки при 125°/0,1 *мм*), т. кип. 145—155°/0,1 *мм*. Из не растворимой в эфире кислотной части абс. спиртом извлечено 2,14 *г* **III**, т. пл. 315—320° (из абс. сп.; возгоняется с 280°). Из нейтр. части продуктов расщепления **I** отгонкой с водяным паром получено 310 *мг* в-ва, т. пл. 116—119° (из 80%-ного CH_3OH), в остатке — **IV**, очищен хроматографированием на Al_2O_3 с вымыванием C_6H_6 + 10% эфира, выход 384 *мг*, т. пл. 200—202° (из абс. сп.). **IV** получен также из **III** действием CH_2N_2. При кипячении 97,4 *мг* **III** с 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (3 часа) образуется 2,2-диметил-5-ацетокси-(4′-фенил-α-пироно)-7,8-хроман $C_{22}H_{20}O_5$ (**V**), выход 106 *мг*, т. пл. 140—141° (из 80%-ного CH_3OH). Гидрированием **IV** в этилацетате + PtO_2 (6 час., 95—100°, 100 *ат*) с последующим хроматографированием на Al_2O_3 (вымывание эфиром с 1% CH_3COOH) получен 2,2-диметил-5-метокси-(4′ фенил-4′-дигидро- 5-′α-пироно)-7,8-хроман (**VI**), т. пл. 100—103° (из 80%-ного CH_3OH). Гидрированием 872 *мг* **IV** в 15 *мл* CH_3COOH с 140 *мг* PtO_2 (4 часа, 130°, 110 *ат*) с последующим хроматографированием на смеси силиката Mg с целитом (2 :1) и вымыванием эфиром с 25% C_6H_6 получен 2,2-диметил-5-метокси-(4′-циклогексил-4′,5-дигидро- α -пироно)-7,8-хроман (**VII**), выход 745 *мг*, т. пл. 76—78° (из петр. эф.). При сплавлении 1,08 *г* **III** с 10 *г* KOH+4 *мл* воды (240—300°, 45 мин.) образуются $(COOH)_2$, C_6H_5COOH и 2,2-диметил-5,7-диоксихроман (**VIII**), выход 93 *мг*. Для синтеза **IV** проведена р-ция 1,08 *г* 5-окси-7-метокси-4-фенилкумарина с 1 *мл* хлорида 3-метилкротоновой к-ты (24 часа, ~20°), получен 5-(3′-метилкротонокси)-7-метокси-4-фенилкумарин (**IX**), выход 922 *мг*, т. пл. 165—166° (из 80%-ного CH_3OH). Взаимодействием 885 *мг* **IX** в 3 *мл* $C_6H_5NO_2$ с 515 *мг* $AlCl_3$ в 2 *мл* $C_6H_5NO_2$ (48 час., ~20°) получены 5-окси-7-метокси-4-фенилкумарин (см. сообщение IV) и 2,2-диметил-5-метокси-(4′-фенил-α-пироно)-7,8-хроманон-3 (**X**), выход 357 *мг* т. пл. 218—220° (из 90%-ного CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 275—278° (из хлф.-CH_3OH); семикарбазон (СК), т. пл. 235—238° (из CH_3OH), а также в-во, выход 14%, т. пл. 110—112° (из эф.-петр. эф.). При кипячении **X** с амальгамой Zn в смеси CH_3COOH, спирта, воды и конц. HCl (к-ты) (8 час.) образуется **IV**. Приведены кривые и данные УФ-спектров **III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X**, кривые УФ-спектра СК—**X**, кривые ИК-спектров **III, IV, VIII**, данные ИК-спектров **III, IV, V, VI, VII, X**, т-ры плавления исправлены. За т-ры кипения приняты т-ры бани. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 9964. А. Лютенберг

23207. Синтез пептидов фталильным методом. Часть I. Конденсация хлористого фталимидоацила с эфирами аминокислот. Ямасита, Вакамацу, Сахаси (Syntheses of peptides by the phthaloylmethod. Part I. Condensation of phthalimidoacyl chloride with amino acid esters. Yamashita K., Wakamatsu H., Sahashi Y.), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1953, **27**, 649—652 (япон.)

Предложен метод синтеза эфиров фталилдипептидов.

При взаимодействии хлористого фталимидоацила с эфиром аминокислоты легко образуется соответствующий эфир фталилпептида (**I**). Из **I**, после омыления разб. щелочью, удаляют фталильную группу и получают свободный дипептид. Фталиламинокислоты (ФА) синтезированы сплавлением фталевого ангидрида с аминокислотой. Приведены взятая аминокислота, выход в %, т. пл. в °C: глицин, 90, 191—192; DL — аланин, 90—92; 163; L-лейцин, 66—70, 118,5—119,5. ФА в C_6H_6 с PCl_5 превращают в хлорангидриды. Приведены взятая аминокислота, выход в %, т. пл. в °C: глицин, 81, 83—85; DL-аланин, 70, 70—73; L-лейцин, 80, жидкость. Из 0,01 моля хлорангидрида ФА в 20 *мл* C_6H_6 с 0,01 моля эфира аминокислоты в 20 *мл* C_6H_6 получают кристаллич. фталильные производные C_2H_5-эфиров следующих дипептидов: глицилглицин т. пл. 195—196°; глицил-DL-аланин, т. пл. 165—166°; глицил-L-лейцин, т. пл. 139°; DL-аланилглицин, т. пл. 98—99°; DL-аланил-DL-аланин, т. пл. 120°; DL-аланил-L-лейцин, т. пл. 100—101°; L-лейцилглицин, т. пл. 120—121; L-лейцил-DL-аланин, т. пл. 163°; L-лейцил-L-лейцин, т. пл. 115—116°. Полученные соединения омыляют р-ром NaOH, затем обрабатывают N_2H_4 и получают дипептиды.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 7526. Sin'itirô Kawamura

23208. Исследования в области биосинтеза. V. Строение некоторых природных хинонов. Берч, Донован. VI. Реосмин. Бауэр, Берч, Райан. VII. 2-окси-6-метилбензойная кислота в *Penicillium griseofulvum* Dierckx. **Берч Масси-Уэстропп, Мой. VIII. Тасманон, дегидроангустион и калитрон. Берч, Эллиот** (Studies in relation to biosynthesis. V. The structures of some natural quinones. Birch A. J., Donovan F. W. VI. Rheosmin. Bauer L., Birch A. J., Ryan A. J. VII. 2-hydroxy-6-methylbenzoic acid in *Penicillium griseofulvum* Dierckx. Birch A. J., Massy-Westropp R. A., Moye C. J. VIII. Tasmanone, dehydroangustione, and calythrone. Birch A. J., Elliott Patricia), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 4, 529—533, 534—538, 539—544; 1956, **9**, № 1, 95—104 (англ.)

V. Рассмотрены примеры применимости ацетатной гипотезы авторов для уточнения строения природных хинонов. Исходя из нее, флавиолину приписано строение 2,5,7-триоксинафтохинона-1,4, что подтверждено синтезом его триметилового эфира (**I**). К р-ру диэтилового эфира этоксимагниймалоновой к-ты (из 1 *г* Mg, 4 *мл* спирта и 6,6 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ в 25 *мл* сухого эфира + 3 капли CCl_4, избыток спирта и эфир удалены отгонкой с C_6H_6) добавляют р-р 2,5 *г* хлорида, 3,5-диметоксифенилуксусной к-ты (РЖХим, 1955, 16487), и 0,65 *г* PCl_3 в C_6H_6, кипятят 1 час, получают этиловый эфир 2-карбэтокси-3-кето-4-(3′,5′-диметоксифенил)-масляной к-ты (**II**), выход 3,65 *г*, т. пл. 66—67° (из водн. сп., затем из петр. эф.). Смесь неочищ. **II** с р-ром 5 *г* P_2O_5 в 5 *мл* конц. H_3PO_4 нагревают (100°. 5 мин.). получают этиловый эфир 1,3-диокси-6,8-диметоксинафталин-2-карбоновой к-ты (**III**), выход 1,2 *г*, т. пл. 122—123° (из петр. эф., затем из сп.). Р-р 153 *мг* **III** в 5 *мл* 5%-ного водн. р-ра KOH оставляют открытым 4 дня; при подкислении выпадает смолистый оксидиметоксинафтохинон (**IV**), выход 150 *мг*, т. пл. ~ 75° 300 *мг* неочищ. **IV** и 10 *мл* 4%-ного р-ра в HCl в CH_3OH кипятят 1,5 часа, продукт хроматографируют из C_6H_6 на Al_2O_3, вымывают **I** (бзл.-эф.; 1 : 1), т. пл. 186—187° (из бзл.-петр. эф.), Приведены данные УФ-спектров природного и синтетич. **I**.

VI. Изучалось строение реосмина, $C_{10}H_{12}O_2$ (**V**), т. пл. 79,5°, полученного ранее при гидролизе тетрарина (Gilson E., C. r. Acad. sci., 1903, **136**, 385). Дегидрированием бензальпиперитона (**VI**) получен 3-окси-4-изопропилбензальдегид (**VII**). **V** не идентичен **VII**, но, повидимому, идентичен 1-(*n*-оксифенил)-бутан-3-ону (**VIII**). 10,3 *г* **VI** + 10 *г* 5%-ного Pd/c кипятят 10 час. с 70 *мл* $(C_6H_5)_2O$ + 30 *мл* триметиленгликоля; реакционнную смесь извлекают водно-метанольным р-ром KOH, выделенные фенолы фракционируют, получают 3-окси-4-изопропилдибензил (**IX**), выход (неочищ.) 3,4 *г*, т. пл. 33° (из петр. эф.), и 3-окси-4-изопропилстильбен (**X**), выход (неочищ.) 1,3 *г*, т. пл. 97—98° (из петр. эф.), т. кип. (неочищ.) 170—180°/*мм*; *n*-нитробензоат (**XI**), т. пл. 85—86°. При озонировании **XI** в этилацетате образуется смола, содержащая 3-(*n*-нитробензоилокси)-4-изопропилбензальдегид; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 292—293° (из CH_3COOH), и **VII**, ДНФГ, т. пл. 244° (из бзл.), и семикарбазон, т. пл. 175—176°. Лучший выход **VII** (87%) достигается при озонировании **X** в спирте, содержащем H_2SO_4 (РЖХим, 1955, 18619), т. кип. 135°/1 *мм*, $n^{14}D$ 1,5575. **VIII** получен описанным ранее методом (Mannich C., Merz K. W., Arch. Pharm. Berl., 11927, **265**, 21), т. пл. 81°; ДНФГ, т. пл. 145—146°; семикарбазон, т. пл. 152—153°. Приведены кривые УФ-спектров, **VI, VII, IX** и **X** данные УФ-спектров **VII, IX** и **X**.

VII. Рассмотрен вопрос о приложимости ацетатной теории (РЖХимБх, 1955, 198) к биосинтезу депсидов и депсидонов. Опыты культивирования на среде, содержащей $CH_3C^{14}OONa$, показали, что плесень *P. griseofulvum* Dierckx (штамм Рейстрика P68) продуцирует 2-окси-6-метилбензойную к-ту в результате последовательного соединения молекул CH_3COOH в соответствии с этой теорией

VIII. Исследовалось строение «тасманола», (**XII**) (Trikojus V. M., White D. E., J. Proc. Roy Soc. N. S. W., 1932, **48**, 518), дегидроангустиона (**XIII**) и калитрона (**XIV**) (Birch A. J., J. Chem. Soc., 1951, 3026). Извлечением неочищ. масла (старый образец) *Eucalyptus risdoni* Hook 5%-ным р-ром NaOH получено 0,2% **XII**, около 75% которого составляет извлекаемый р-ром Na_2CO_3 (но не $NaHCO_3$) трикетон, вероятно, 2-метокси-1,1,3-триметил-5-изобутирилциклогексен-2-дион-4,6, названный тасманоном (**XV**). Действием $(CH_3COO)_2Cu$ на неочищ. **XV** в CH_3OH получена растворимая в эфире Cu-соль $(C_{14}H_{19}O_4)_2Cu$ (**XVI**), т. пл. 114°, из которой действием 2 н. HCl (к-та) в эфире выделен **XV**, масло, с реактивом Брэди дает производное, т. пл. 222—224° (из CH_3OH). Из **XVI** действием NH_4OH получен тасманонимин $C_{13}H_{19}O_3N$, т. пл. 90° (из петр. эф.). В продуктах кислотного гидролиза **XV** найдены хроматографически идентифицированные CH_3COOH, изомасляная к-та, 1,1,3-триметил- и, возможно, 1,1-диметилфлороглюцин. Образцы **XV**, полученные из масел листьев нового сбора (*E. risdoni* и близких видов) дали **XVI** (в некоторых случаях лишь следы) несколько иного состава и с более низкой т-рой плавления и не дали кристаллич. имина. Авторы считают, что **XII** является смесью **XV** и соответствующего свободного фенола в разных соотношениях. Из масла *Backhousia angustifolia* (РЖХим, 1956, 9965) выделен **XIII**, т. кип. 19°/1 *мм*, $[\alpha]D$ 0°, очищ. через его имин $C_{11}H_{15}O_2N$ (**XVII**), т. пл. 157,5° (из C_6H_6). Гидрированием **XIII** получен ангустион (**XVIII**) и из него имин (**XIX**), т. пл. 139°. Описанным ранее методом (Gibson C. S. и др., J. Chem. Soc., 1930, 1184), из **XIII** получен 1,1,3-триметилциклогексен-5-дион-2,4; ацетилирование его приводит к маслу, т. кип. 86—88°/1 *мм*, из которого получены **XVII** и Cu-соль **XIII**, т. пл. 193°. При восстановлении **XIV** (Na-амальгама) образуется изовалериановый альдегид. Гидролизовать **XIV** (10 н. HCl (к-та), 100°) не удалось. Фракция, извлеченная р-ром NaOH из масла *E. polybractea*, содержит главным образом 4-изопропилфенол (аустралол) и 2-окси-4-изопропилбензальдегид («макропон»). По-видимому, **XIII** является 1,1,3-триметил-5-ацетилциклогексен-2-дионом-4,6, а **XIV**—3,4-диметил-1-изовалерилциклопентен-3-дионом-2,5. Обсуждены био-

генетич. соотношения между **XIII, XIV** и **XV**. Приведены данные УФ-спектров **XIII, XIV, XV** и **XVIII** и ИК-спектров **XVII** и **XIX**. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 9965. Р. Топштейн

23209. Стеркулевая кислота и реакция Хальфена с ней. Фор (Sterculic acid and its Halphen reaction. Faure P. K.), Nature, 1956, **178**, № 4529, 372—373 (англ.)

Наличие в ИК-спектре свежей стеркулевой к-ты (I) кроме полосы 9,92 μ, а также полосы 5,35 μ, подтверждает присутствие в молекуле **I** циклопропенового кольца. Р-цию Хальфена (РЖХим, 1957, 1084) с CS_2 дают свежая I и масло семян *Sterculia foetida* (но не полимер I); при этом исчезают полосы как 5,35, так и 9,92 μ, постепенно появляются полосы: 6,15μ (C = C), 4,88 μ (вероятно, — S — C = S), затем ослабевающая (полимеризация за счет связей >C = S) и 12,95 μ (вероятно, антисимметричное деформационное колебание C — S). В. Антонов

23210. Структура стеркулевой кислоты. Фор, Смит (The structure of sterculic acid. Faure P. K., Smith J. C.), J. Chem., Soc., 1956, June, 1818—1821 (англ.)

Стеркулевая к-та (I) выделена из семян *Sterculia foetida* экстракцией изогексаном (40°), омылением масла (48%) и превращением к-т в комплексы мочевины. Т. пл. **I** 18,2—18,3° (из ацетона); $n^{24,8}D$ 1,4643. За 20—32 дня **I** полимеризуется, образуя сироп, $n^{23,8}D$ 1,4801; экв. в. 4780. После гидрирования озонида **I** выделена 9,11-диоксононадекановая к-та (**II**), т. пл. 59,6—59,9° (из гексана); этиловый эфир, т. пл. 18°, его Cu-производное $C_{42}H_{74}O_8Cu$, т. пл. 90—92° (из CH_3OH). После щел. гидролиза **II** выделены метил-*н*-октилкетон, азелаиновая к-та и 9-оксодекановая к-та, что подтверждает строение **II**. Приведены и обсуждены данные ИК-спектров **I**, ее полимера, дигидро **I** и **II**. Подтверждается структура **I** как ω-(2-*н*-октилциклопропен-1-ил)-октановой к-ты. Характерная для циклопропенового кольца полоса 5,35 μ исчезает при полимеризации; последняя, вероятно, протекает с участием карбоксила и раскрытием кольца при сохранении двойной связи. А. Лютенберг

23211. Дополнение к изучению келлина и его производных. Сообщение I, II. Фаббрини (Contributo alla conoscenza della «khellina» e dei suoi derivati. Nota I, II. Fabbrini Lucino), Ann. chimica, 1956, **46**, № 1-3, 130—136; 137—146 (итал.)

I. При действии $LiAlH_4$ в эфире (кипячение, 36 час.) на 2-метил-5,8-диметокси-6,7-фуранохромон — «келлин» (I) расщепляется пироновое кольцо и образуется 5-бутирил-6-окси-4,7-диметоксикумарон (**II**), т. пл. 108—110° (из петр. эф); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 180° (из сп.). В аналогичных условиях 2-метилхромон дает *о*-окси-*н*-бутирофенон (т. кип. 75—76°/3,5 *мм*). При каталитич. гидрировании **I** в CH_3OH с PtO_2 получается 2-метил-5,8-диметокси-6,7-фуранохроманон (**III**), т. пл. 136—138° (из лигр.). При нагревании **III** в спирт. р-ре с конц. гидразингидратом (1 час) образуется 5-(3′-метил-Δ^2-пиразолин)-4,7-диметокси-6-оксикумарон $C_{14}H_{16}O_4N_2$, т. пл. 170—171° (из сп.). Приведены кривые и данные УФ-спектров **I, II** и **III**.

II. Нагреванием 5,8-диметокси-2-метилфуро-(3′,2′,6,7)-хромона (келлина) (**IV**) с P_2S_5 в ксилоле (130°, 0,5 часа) получен 5,8-диметокси-2-метилфуро-(3′,2′,6,7)-тиохромон (тиокеллин) (**V**), т. пл. 132—135°, т. разл. 192—193° (из лигр.). Структура **V** подтверждена образованием келлинона при кипячении (2 часа) **V** с 6%-ным р-ром KOH и известного 4,7-диметокси-5-(3′-метилпиразолил)-6-оксикумарина, т. пл. 158—159°, при кипячении **V** со спирт. р-ром гидразингидрата. **V** конденсируется с *п*-нитробензальдегидом (**VI**) + C_2H_5ONa в спирте с образованием 5,8-диметокси-2-метил-(*п*-нитростирил)-(фуро-3′,2′,6,7)-тиохромона, т. пл. 205—207° (разл., из сп.), реагирует с первичными алкиламинами, образуя 5-(β-алкиламинотиокротонил)-4,7-диметокси-6-окситиокумароны (**VII**). Из **IV** и йода в $CHCl_3$ на холоду образуется 2-метил-2,3-дийод-5,8-диметокси-6,7-фуранохроманон, т. пл. 147—148°, т. разл. 150° (из CH_3COOH), при кипячении (40 мин.) с 3%-ным KOH дает келлинон. Действием на **IV** в лед. CH_3COOH солянокислого р-ра ClJ получено в-во $C_{14}H_{12}O_5Cl_2J_2$, т. пл. 112—114° (разл.; из CH_3COOH), вероятно, йодхлоргидрат 2-хлор-2-метил-3-йод-5,8-диметокси-6-7-фурохроманона, которое при действии 3%-ного KOH на холоду превращается в **IV**. Из этилового эфира десметилкеллина (Hamed Abu Shady, Taito Soineo, J. Amer. Pharmac. Assoc., 1952, **41**, 326) и P_2S_5 аналогично **V** получают 5-этокси-8-метокси-2-метилфуро-(3′,2′,6,7)-тиохромон (**VIII**), т. пл. 112—114° (из лигр.), т. разл. 210° с гидразингидратом дает 4- этокси-7- метокси-5-(3′-метилпиразолил)-6-оксикумарон, т. пл. 162—164° (из водн. сп.), а с **VI** — 5-этокси-8-метокси-2-метил-(*п*-нитростирил)-фуро-(3′,2′,6,7-тиохромон, т. пл. 210° (разл.). Смесь **V** из 33%-ного водн. р-ра метиламина слабо нагревают несколько часов, получают **VII** (алкил = CH_3), т. пл. 225—227° (разл., из сп.); аналогично получены **VII** (приведены алкил, т. пл. °C, из сп.): C_2H_5, 188—190 (разл.); *н*-C_3H_7; 186—188 (разл.). Аналогично из **VIII** получены 5-(β-алкиламинотиокротонил) - 4 - этокси-7-метокси-6-оксикумароны (приводятся алкил, т. пл. в °C, из сп.): CH_3, 207; C_2H_5, 192—195 (разл.); *н*-C_3H_7, 157 (разл.). Л. Яновская

23212. Действие первичных алифатических аминов на «келлин» и его производные. Музанте, Штенер (Azione delle ammine primarie alifatiche sulla «khellina» e suoi derivati. Musante Carlo, Stener Antonia), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 4, 297—315 (итал.)

Взаимодействием келлина (**I**) с первичными аминами в водн. р-рах получены 5-(β-алкиламинокротонил)-4,7-диметокси-6-оксикумароны (АКК); приводятся алкил, т. пл. в °C (из сп.): CH_3 — (**II**), 110—111; C_2H_5— (**III**), 115; *н*-C_3H_7—, 99—101°; *изо*- C_3H_7—, 119; *н*-C_4H_9— (**IV**), 88; морфолин-N-этил-(**V**), 116; бензил-(**VI**), 118—120. Аналогично, из **I** и соответствующих диаминов получены: N, N′-этилен-*бис*-(5-(β-аминокротонил)-4,7-диметокси-6-оксикумарон), т. пл. 195°, и N,N′-гексаметилен-*бис*-(5-(β-аминокротонил)-4,7-диметокси-6 - оксикумарон), т. пл. 185—188° (оба из диоксана). При нагревании с 3%-ным р-ром KOH (30 мин.) АКК образуют келлинон, а при кипячении (1 час) с 10%-ным р-ром NaOH — 4,7-диметокси-6-оксибензофуран-5-карбоновую к-ту, т. пл. 145—147° (из воды). При кипячении АКК с разб. (1 : 1) HCl (к-той) образуется десметилкеллин (**VII**). Взаимодействием этилового эфира **VII** (РЖХим, 1956, 68513) аналогично **I**, с аминами получены 5-(β-алкиламинокротонил)-4-этокси-6-окси-7-метоксикумароны; приводятся алкил, т. пл. в °C (из сп.): C_2H_5— (**VIII**), 88—89; *н*-C_3H_7—, 68—70; морфолин-N-этил— (**IX**), 144; бензил— (**X**), 113—115. При кипячении **VIII** с 3%-ным р-ром KOH (30 мин.) образуется 4-этокси-5-ацетил-6-окси-7-метоксикумарон (**XI**), т. пл. 93—95° (из водн. сп.); *п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 175—177°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 171° (оба из сп.). Из **XI** и *п*-диметиламинобензальдегида в спирте, при нагревании с 50%-ным р-ром KOH получен 4-этокси-5-(*п*-диметиламино)-циннамоил-6-окси-7 - метоксикумарон, т. пл. 155—157° (из сп.). С C_6H_5COCl и NaOH **XI** дает 4-этокси-5-ацетил-6-бензоилокси-7-метоксикумарон, т. пл. 83—85° (из водн. сп.). Действием семикарбазида на **II** и на **IV** получен один и тот же β-семикарбазон 5-ацетоацетил-4,7-диметокси-6-оксикумарона (**XII**), т. пл. 180—181° (разл.). Аналогично, из

II или **III**, после метилирования $(CH_3)_2SO_4 + NaOH$, получен β-семикарбазон 5-ацетоацетил-4,6,7-триметоксикумарона, т. пл. 184—186° (из сп.). При кипячении **XII** с $(CH_3CO)_2O + CH_3COONa$ образуется лактон 3-метил-5-(4′,7′-диметокси-6-оксикумарон)-пиразол-1-карбоновой к-ты (**XIII**) $C_{15}H_{12}O_5N_2$, т. пл. 237—238° (из сп.) при нагревании с 10%-ным р-ром NaOH образует 4,7-диметокси-5-(3′-метилпиразолил)-6-оксикумарон (**XIV**), т. пл. 156°. Из маточного р-ра **XIII** выделен 4,7-диметокси-5-(3′-метил-1-ацетилпиразолил)-6-ацетоксикумарон (**XV**), т. пл. 116°; он же получен ацетилированием **XIV**. Из кетиминной и енаминной форм АКК более вероятна последняя. CH_2N_2 не метилирует фенольный гидроксил кумаронов; ИК-спектр подтверждает наличие прочной водородной связи между ним и СО-группой боковой цепи. Приведены кривые ИК-спектра **III** и УФ-спектров **I, II, IV, V, VI, IX, X** и **XV**.

В. Некрасов

23213. О нахождении халконов и флаванонов в продуктах растительного происхождения. Сешадри (The occurence of chalkones and flavanones in plant products. Seshadri T. R.), Scient. Proc. Roy. Dublin Soc., 1956, **27**, № 6, 77—86 (англ.)

Обзор. Библ. 12 назв.

23214. Защитные группы при синтезе флавонов. Симпсон (Protecting groups in the synthesis of flavones. Simpson T. H.), Scient. Proc. Roy. Dublin Soc., 1956, **27**, № 6, 111—117 (англ.)

Обзор. Библ. 25 назв.

23215. Барбалоин. I. Некоторые замечания о его строении. Берч, Донован (Barbaloin. I. Some observations on its structure. Birch A. J., Donovan F. W.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 4, 523—528 (англ.)

Приведен перечень производных барбалоина (**I**) с указанием литературы. Для **I**, т. пл. 146—147° (из водн. сп.), принимается ф-ла $C_{21}H_{24}O_9$. Предполагается, что молекула **I** содержит циклич. систему алоэ-эмодинантрона, которая не может енолизоваться с образованием антронола. Гептаметилбарбалоин (**II**), т. пл. 186—187° (из сп.); гептаацетат **I**, т. пл. 95—104°. Приведены кривые и данные УФ-спектров **II**, гептаацетата **I**, 2,2′-диокси- и 2,2′-диметонсибензофенона, кривые УФ-спектров **I**, алоэ-эмодинантрона, тетраацетата **I**, бензофенона и антрацена, данные УФ-спектров алоэ-эмодинантранола, его тетраацетата и 2,2′-диацетоксибензофенона.

Б. Токарев

23216. О синтезе цинарина. Альберти, Каттапан, Верчеллоне (Sulla sintesi della cinarina. Alberti Carlo G., Cattapan Domenico, Vercellone Alberto), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 4, 250—259 (итал.)

В процессе усовершенствования синтеза цинарина, 1,4-дикофеилхинной к-ты (**I**) (выделенной из листьев *Cynara Scolymus* и *C. Cardunculus*) (РЖХим, 1955, 23859, 26360) получены новые производные хинной к-ты: 1,4,5-трикофеилхинамид (**II**), 1,4-дикофеилхинамид (**III**) и 1,4,5-трикофеилхинная к-та (**IV**). В противоположность **I**, в-ва **II** и **IV** не являются слабительными. Баритовая вода на холоду избирательно омыляет эфирную группу в положении 5; из **IV** образуется **I**; из **II—III**. Приведены ИК-спектры **I—IV**. Сплавлением 3 молей хлорангидрида карбонилкофейной к-ты (**V**) и 1 моля хинида и экстракцией продукта р-ции ацетоном получен трикарбонат 1,4,5-трикофеилхинида (**VI**), выход 50—80%, т. пл. 280—285° (разл.), $[\alpha]D + 187 \pm 1°$ (*c* 1,0; диоксан), R_f 0,83 (здесь и далее — при хроматографировании на бумаге в восходящем токе, р-ритель CH_3OH-C_6H_6-*изо*-$C_9H_{11}OH$-вода, 2 : 1 : 1 : 1). Р-р 3,5 *г* **VI** в 80 *мл* диоксана вливают в 100 *мл* н. NH_4OH (атмосфера N_2, 12 час., 10—15°); подкисляют по конго, упаривают, получают 1,02 *г* **II**, т. пл. 248° (разл.; из 30%-ной CH_3COOH), $[\alpha]$ *D* —255° ± 0,5° (*c* 2,0; сп.) R_f 0,62, высушенный на воздухе содержит $2H_2O$. Из 1,5 *г* **II** в 30 *мл* диоксана и 200 *мл* 3%-ного р-ра $Ba(OH)_2$ (атмосфера N_2, 10—15°, 40 час.) после добавления 15 *мл* 2 н. HCl получают 120 *мг* **III**, т. пл. 233—235° (разл.; из 30%-ной CH_3COOH), $[\alpha]$ *D* —82 ± 1° (*c* 2,0; пиридин), R_f 0,53, содержит $2H_2O$. 5 *г* **VI** кипятят 6 час. с 200 *мл* 50%-ной CH_3COOH, получают 1,8 *г* **IV**, т. пл. 218—220° (разл.; из 30%-ной CH_3COOH), $[\alpha]$ *D* —267,5 ± 0,5° (*c* 2,0; сп.), R_f 0,62, содержит $3H_2O$. После омыления 3,5 *г* **VI** выделено 0,52 *г* **I**. Из 0,6 *г* **IV** в ацетоне с 45 *мл* 3%-ного $Ba(OH)_2$ (40 час., атмосфера N_2) получают 200 *мг* **I**. Сплавлением 1 *г* **V** и 2,15 *г* хинной к-ты (см. ссылку выше) и омылением продукта р-ции 3%-ным $Ba(OH)_2$ получено 2 *г* **I**, R_f 0,31.

Л. Яновская

23217. Катехины и родственные вещества. Фрёйденберг (Catechins and related substances. Freudenberg Karl), Scient. Proc. Roy. Dublin Soc., 1956, **27**, № 6, 153—160 (англ.)

Обзор. Библ. 59 назв.

23218. Строение кафестола. Хейуэрт, Джонстон (The structure of cafestol. Haworth R. D., Johnstone R. A. W.), Chemistry and Industry, 1956, № 10, 168 (англ.)

Авторы в общем подтверждают ф-лу кафестола (**I**), предложенную ранее (РЖХим, 1957, 4506), но считают, что ангулярная CH_3-группа находится ближе к кольцу фурана. Трехстадийное окисление **I** приводит к тетракарбоновой к-те (**II**); метиловый эфир,

т. кип. 165—170° (т. бани)/5·10⁻⁵ *мм*, а дегидрогенизация **II** с Se к 1-этил-2-метилнафталину, т. кип. 135°/15 *мм*; тринитробензолат, т. пл. 117—119°, и 4,5-бензгидринанону-1, т. пл. 120—121°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 301°. Эти результаты говорят в пользу ф-лы **I**.

А. Камерницкий

23219. Некоторые новые данные о веществах, входящих в состав *Ammi visnaga*, и о некоторых родственных им соединениях. Шмид (Some recent studies on the components of *Ammi visnaga* and some related compounds. Schmid H.), Scient. Proc. Roy. Dublin Soc., 1956, **27**, № 6, 145—152 (англ.)

Обзор. Библ. 20 назв.

23220. Химическое исследование корней *Cissampelos pareira* Linn. Бхаттачарджи, Шарма, Дхар (Chemical examination of the roots of *Cissampelos pareira* Linn. Bhattacharji S., Sharma V. N., Dhar M. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, № 7, B363—B368 (англ.)

Ранее установлено (J. Scient. and Industr. Res., 1952, **B11**, 81), что в корнях *Cissampelos pareira* из Кашмира содержатся алкалоиды гаятин (**I**) и гаятинин (**II**), а также *d*-кверцитол (**III**) истерин (**IV**). В корнях *C. pareira* из Пилибхита установлено наличие 0,15% **I** и *l*-бебеерина 0,33% (**V**). Из обоих образцов выделены эфирное масло (0,2%) и жирные к-ты (3,4%). Ф-ла **I** должна быть изменена на $C_{35}H_{36}O_6N_2$ или $C_{36}H_{38}O_6N_2$ с предпочтением последней. Кривая УФ-поглощения **I** в 0,01 н. HCl очень похожа на кривую **V**, что позволяет предположить бисбензилизохи-

нолиновую структуру **I**. **I** содержит: $2OCH_3$, 2 фенольные OH, 2 эфирные связи и $2 > NCH_3$ группы. Йодметилат **I** обладает сильным курареподобным действием, соответствующим хлористому *d*-тубокурарину. 5,6 *кг* воздушно-сухого порошка корней *C. pareira* из Кашмира экстрагируют спиртом, экстракт (54 *л*) упаривают до 1,5 *л*, при стоянии получено 36 *г* **III** и 4,3 *г* **I**. Маточный р-р извлекают петр. эфиром (фракция а) и упаривают до 1 *л*, разбавляют водой до 3 *л*, подкисляют CH_3COOH до 5% объема, затем слегка подщелачивают Na_2CO_3, снова подкисляют и т. д., выпадает полутвердая масса. Из прозрачного р-ра после подщелачивания Na_2CO_3 получено 92 *г* смеси алкалоидов, которые экстрагируют $CHCl_3$. Остаток растворяют в спирт. HCl. Кислый р-р подщелачивают NH_4OH, получено 28 *г* **I**. Остаток от упаривания $CHCl_3$-экстракта растирают с ацетоном, получено 4,6 *г* **I** из маточного р-ра 0,7 *г* **II**. Из 3000 *г* корней *C. pareira* из Пилибхита получено этим путем 10 *г* **V** и 4,6 *г* **I**, т. пл. 303° (разл.; из $C_5H_5N + CH_3OH$, 2 : 3) оптически не активен; не гидрируется с Pt-чернью, не омыляется 10%-ным метанольным KOH; дихлоргидрат **I**, т. пл. 286° (разл.; из CH_3OH + эф.); пикрат, т. пл. 234—235° (разл.; из CH_3OH); хлорплатинат, т. разл. 285°; хлораурат, т. размягч. 190—195°; йодметилат, т. пл. 281° (разл.; из CH_3OH + эф.); хлорметилат, т. пл. 306° (разл.; из CH_3OH + эф.): метоплатинат, т. разл. 285°, йодэтилат, т. пл. 261—263° (разл.; из CH_3OH + эф.); йодбутилат, т. пл. 249—250°. Р-р **I** в 10%-ном метанольном KOH кипятят 6 час. с избытком CH_3J, получен йодметилат метилового эфира **I**, т. пл. 270—272° (разл.; из воды со следами KJ). **II**, $C_{30}H_{32}O_9N_2$, т. пл. 235° (из хлф.-этилацетат); хлоргидрат, т. пл. 274—275° (разл.); пикрат, т. пл. 242° (из CH_3OH); хлорплатинат, т. разл. 250—255°. Фракции а (190 *г*) отгоняют паром 11,2 *г* эфирного масла, т. кип. 155—180°/2—3 *мм*, n^{30} 1,4665; из него получено в-во с т. пл. 54—55°. Из остатка от паровой перегонки при омылении получен **IV**, $C_{29}O_{54}O$, выход 1,2 *г*, т. пл. 140—141°, $[\alpha]^{28}$ *D* —42° (сп.); ацетат, т. пл. 132°. Жирные к-ты, полученные при омылении (выход 113,8 *г*, d^{30} 0,892, n^{30} 1,4588, йодное число 93,3, кислотное число 196,8), содержат 68% ненасыщ. к-т. Из смеси выделены арахиновая и стеариновые к-ты, доказано присутствие линолевой к-ты.

Л. Шахновский

23221. **Красители щавеля тяньшанского** (*Rumex tianschanicus* A. Los) **и щавеля конского** (*Rumex confertus* Willd). **Чумбалов Т. К., Тараскина К. В.**, Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1956, № 9, 61—71

Корни щавеля тяньшанского и щавеля конского содержат значительное кол-во таннидов, а также углеводы и другие в-ва. Исследовались условия выделения красителей, входящих в состав корней щавеля, их счистка и установление структуры. Максим. выход красителей дает последовательная обработка бензином и спиртово-бензольной смесью, причем такая обработка корней почти не снижает содержания дубильных в-в, что может найти применение при комплексном использовании сырья. Р. Колчина

23222. **Красящие вещества** *Garcinia morella*. **Часть II. Инфракрасные и ультрафиолетовые спектры поглощения мореллина и продуктов его восстановления. Бринги, Падхье, Венкатараман** (The colouring matters of *Garcinia morella*: Part II. Infrared and ultraviolet absorption spectra of morellin and its reduction products. Bringi N. V., Padhye M. R., Venkataraman K.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, B128—B138 (англ.)

Изучались ИК- и УФ-спектры мореллина $C_{33}H_{38}O_7$ (**I**) и дезоксимореллина $C_{33}H_{40}O_6$ (**II**) (см. часть I, РЖХим, 1956, 61688) и изменения спектров **I** при постепенном гидрировании его. По данным ИК-спектра в **I** нет свободных OH-групп; они появляются в гексагидромореллине (**III**) и соединении (**IV**), полученном ранее при восстановлении **I** по методу Мозинго. В **I** обнаруживаются двойная связь, $\alpha, \beta - \alpha', \beta$-ненасыщ. кетогруппа, несопряженная CO-группа и CO-группа в 5-оксихромановом кольце, а также тетрагидропирановое кольцо. УФ-спектр продуктов восстановления **I** типичен для соединений, в которых флороглюцин и карбонильные хромофоры связаны как в C-метилфлорацетофеноне (**V**) и 2,2'-диметил-5,7-диоксихроманоне (**VI**); гидротоксикарол (**VII**) и гексагидрооcайин (**VIII**) дают полосы в той же области, но интенсивность их выше — это обусловлено замещ. C_6H_5-группой в положении 3 в хромановом ядре. Сделан вывод, что в **I** такая группа отсутствует. Приведены кривые и данные ИК-спектров **I**, дигидро-**I**, тетрагидро-**I**, **III**, октагидро-**I**, **IV**, изомореллина и **II**, УФ-спектров всех этих в-в, а также **V**, **VI**, **VII**, **VIII** и токсикарола. Р. Топштейн

23223 К. **Алкалоиды. Химия и физиология. Том IV.** Ред. **Манске, Холмс** (The Alkaloids. Chemistry and Physiology. Vol. IV. Eds. Manske R. H. F., Holmes H. L. New York, Acad. Press Inc., 1954, 357 pp., ill.) (англ.)

23224 Д. **Реакция брома с полиглюкозанами разветвленного строения. Лейбман** (The reaction of iodine with branched polyglucosans. Leibman Kenneth C. Doct. diss. New York Univ., 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 966 (англ.)

Кинетическое исследование.

23225 Д. **Исследование алкалоидов** *Trichodesma incanum*. **Плеханова Н. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии раст. сырья и хлопка, АН УзССР, Ташкент, 1956

23226 Д. **Синтез аналогов фтивазида и исследование механизма их антибактериального действия. Арлозоров Д. Г.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Харьковск. ун-т, Харьков, 1956

23227 Д. **Структурные аналоги адренохрома и предшественников адреналина и реакции в ряду 1,3,5-триазина. Хорнбейкер** (Structural analogs of epinephrine precursors and adrenochrome and reactions in the 1,3,5-triazine series. Hornbaker Edwin Dale. Doct. diss., Univ. Virginia, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2411 (англ.)

См. также: Углеводы и родств. соед. 22515, 22525. Стероиды 21996, 21997; 6882Бх, 6896Бх, 6905Бх, 6910Бх, 6929Бх, 7193Бх, 7196Бх, 7217Бх. Алкалоиды 6889Бх, 7377Бх. Витамины 22088; 7127Бх, Антибиотики 22561; 7266Бх, 7284—7286Бх. Аминокислоты и белки 21995; 6984Бх, 7008Бх, 7142Бх, 7152Бх, 7284Бх, Др. природн. в-ва 6903Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы: *Х. С. Багдасарьян, Г. С. Колесников, Ю. С. Липатов*

23228. К вопросу о развертывании дезоксирибонуклеиновой кислоты. Левинтал, Крейн (On the unwinding of DNA. Levinthal C., Crane H. R.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1956, 42, № 7, 436—438 (англ.)

Обсуждается возможный механизм разделения двойных свитых спиралей дезоксирибонуклеиновой к-ты (I) с одновременной репликацией и удвоением (см. РЖХимБх, 1956, 15231 и РЖХим, 1956, 39742). В отличие от «неподвижных» вариантов, рассмотренных в цит. работах, предложен механизм, согласно которому ствол и ветви Y-образной молекулы I (Y) претерпевают независимые вращения вокруг своих осей (по принципу канатного спидометра). В этой модели под «стволом» понимается раскручивающаяся исходная двойная спираль, а «ветви» представляют собой новообразующиеся двойные спирали. Показано, что независимые вращения частей Y могут происходить без изменения ориентации Y в пространстве. Результатом этого процесса является постепенное удлинение ветвей и укорочение ствола с последующим полным разделением. Произведены численные расчеты, показывающие, что подобный процесс энергетически вполне возможен. 1. Энергия, необходимая для приведения ствола и ветвей во вращение, равна $1{,}2 \cdot 10^{-22}$ *кал/об.* Но один оборот означает образование около 20 фосфатных связей, на что требуется $3{,}3 \cdot 10^{-19}$ *кал* (РЖХим, 1954, 28891). Это означает, что вращение может идти, как побочный процесс при репликации, за счет того же источника энергии. 2. Расчет вязких сопротивлений при различных сложных формах вращения Y показывает, что предложенная форма (по принципу спидометра) является наивыгоднейшей. 3. Преодоление вязкого сопротивления достигается за счет закручивающего момента, заведомо ничтожного (тангенциальное напряжение $\sim 10^{-8}$ *дн*) по сравнению с тем, который мог бы привести к деформации спиралей. Предложенный механизм легко обобщается и на случай, когда Y закреплена на какой-либо поверхности. Вращение Y в целом (вокруг ствола) оказывается при этом уже невозможным, но принцип спидометра по-прежнему топологически осуществим. С. Френкель

23229. Цепная модель для полиэлектролитов. I. II. Райс, Гаррис (A chain model for polyelectrolytes. I. II. Harris Frank E., Rice Stuart A.), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 9, 725—732, 733—739 (англ.)

23230. Изучение молекулярного веса декстрана. Бут, Голд (Molecular-weight studies of dextran. Booth G. C., Gold V.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3380—3385 (англ.)

Для фракционированного осаждением британского декстрана определены мол. веса по вязкости, светорассеянию и осмотически. На основании установленной связи между $[\eta]$ и мол. весом и на основании зависимости константы Хаггинса k' от $[\eta]$ сделан вывод о малой разветвленности молекул. Определение относительной вязкости буферных водн. р-ров белка крови и смесей с декстраном показали, что $\eta_{\text{отн}}$, найденная экспериментально и вычисленная по ур-нию $\eta_{\text{отн}} = 1 + (\eta_{\text{уд}}/C)_{\text{белок}} \times C_{\text{белок}} + (\eta_{\text{уд}}/C)_{\text{декстран}} \cdot C_{\text{декстран}}$ (C — конц-ия), совпадают друг с другом, что указывает на отсутствие взаимодействия между растворенными в-вами в р-ре. Ю. Липатов

23231. Разделение и характеристика привитых сополимеров натурального каучука. Мерретт (The separation and characterisation of graft copolymers from natural rubber. Merrett Frank M.), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 279—290 (англ.; рез. нем., франц., итал.)

В привитых полимерах, полученных из натурального каучука и виниловых мономеров, одна из составляющих частей может быть не растворима при растворимости остальной части молекулы и весь привитый полимер образует устойчивый золь, который при определенном соотношении р-рителя и осадителя почти не изменяется от нагревания или добавления ионных соединений. При флоккуляции привитый полимер может быть полностью отделен от сопутствующих гомополимеров. При добавлении CH_3OH к р-ру сополимера в C_6H_6 основные каучуковые цепи привитого полимера становятся нерастворимыми, что можно наблюдать по изменению характеристич. вязкости и мутности, свидетельствующих о том, что выпадение каучуковых цепей продолжается до точки, дальше которой может быть осажден свободный каучук. Этот период также можно определить по большему возрастанию мутности. Осмотич. данные показывают, что μ (полуэмпирич. константа, характеризующая взаимодействие полимера с р-рителем) для привитых полимеров каучука такие же, как и для самого каучука. Резюме автора

23232. Реологические свойства некоторых растворов буна-N при больших градиентах скорости. Меррилл (Flow properties of some buna-N solutions under high velocity gradients. Merrill E. W.), J. Colloid Sci., 1954, 9, № 2, 132—140 (англ.)

С помощью сконструированного автором вискозиметра с коаксиальными цилиндрами измерено напряжение сдвига τ в зависимости от градиента скорости D для р-ров образца вальцованного буна-N (Hycar OR-25) в анилине. При старении р-ров кажущаяся вязкость $\eta_a = \tau / D$ растет, что, по мнению автора, может быть объяснено либо проникновением р-рителя в агрегаты молекул полимера, либо «вулканизацией» каучука кислородными мостиками при каталитич. действии анилина. Тиксотропия р-ров незначительна: разница между значениями τ, измеренными при возрастании и уменьшении D, не превышает 2%. Измерения проведены при т-ре 14,1 — 35,5° и при D от 433 до 6690 сек$^{-1}$. Показано, что в этих пределах величина $[\partial \ln \eta_a / \partial \cdot (1/T)]_D$ постоянна и равна 1800 ± 50°K; она почти не зависит от D. При добавлении разбавителя (бензол) η_a падает. Полученные автором значения τ и D хорошо описываются эмпирическим ур-нием $\tau = bD^s$. Величина s не зависит от т-ры и кол-ва прибавленного нерастворителя. С ростом конц-ии р-ра от 2 до 10% s уменьшается от 0,80 до 0,56; b растет с уменьшением т-ры, увеличением конц-ии р-ра и уменьшается при добавлении бензола. И. Слоним

23233. Метод определения вязко-упругих свойств разбавленных растворов полимеров при звуковых частотах. Ситтел, Рауз, Бейли (Method for determining the viscoelastic properties of dilute polymer solutions at audio-frequencies. Sittel Karl, Rouse Prince E., Jr, Bailey Emerson D.), J. Appl. Phys., 1954, 25, № 10, 1312—1320 (англ.)

23234. Вязкость разбавленных растворов поливинилхлорида. Такэда, Эндо (Viscosity of dilute polyvinyl chloride solution. Takeda Masatami, Endo

Ryuichi), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1202—1204 (англ.)

В вискозиметре Убеллоде определена концентрационная зависимость $\eta_{уд}/c$ для фракций поливинилхлорида в циклогексаноне. До конц-ии 1 *г/л* $\eta_{уд}/c$ линейно уменьшается с конц-ией, а при меньших конц-иях начинает возрастать. Рост $\eta_{уд}/c$ тем больше, чем выше мол. вес. и чем ниже т-ра. Конц-ия $c_{кр}$ минимума $\eta_{уд}/c$ уменьшается с ростом мол. веса и т-ры. Наблюдаемое явление, зависящее от диаметра капилляра вискозиметра, объясняется авторами адсорбцией полимера на стенках капилляра. Используя выведенное для такого случая ур-ние (РЖХим, 1956, 22600), авторы определяют толщину адсорбированного слоя полимера. На основе анализа предложенных ур-ний обсуждена зависимость $c_{кр}$ от мол. веса. Ю. Липатов

23235. **Двулучепреломление в потоке некоторых амилопектинов и предельных декстринов. Стейси, Фостер** (Flow birefringence behavior of some amylopectins and limit dextrins. Stacy Carl J., Foster Joseph F.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 94, 67—74 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследовано двулучепреломление в потоке р-ров ряда амилопектинов различного происхождения и их предельных β-декстринов, описанных в предыдущем сообщении (РЖХим, 1956, 71359). Ввиду большой гетерогенности и вероятной деформации частиц в потоке градиента (Г) результаты измерений поддаются лишь качеств. интерпретации. Угол экстинкции сравнительно мало зависит от Г. Диапазон Г, в котором возможны наблюдения, ограничен со стороны высоких Г, неизменным выпадением осадка. Последнее обстоятельство («десольвация») обусловлено тем, что в случае рассматриваемых сильно разветвленных макромолекул отдельные их ветви под действием Г сближаются и ориентируются параллельно, облегчая образование побочных связей в пределах одной молекулы. Подобная «агрегация» ветвей приводит в конце концов к утрате растворимости. Все кривые двулучепреломления имеют загибающуюся книзу (т. е. с отрицательной 2-й производной) форму, стремясь к насыщению с ростом Г, что характерно для частиц с большой внутренней вязкостью. Заметные концентрационные эффекты указывают на наличие межмолекулярного взаимодействия, что делает еще более затруднительной характеристику отдельных частиц. Полуколичественное сравнение амилопектинов и их предельных декстринов показало, что последние более компактны и деформируются или ориентируются слабее, чем исходные амилопектины; это однозначно интерпретируется как результат отщепления внешних ветвей (порядка 20 глюкозных звеньев в каждой). С. Френкель

23236. **Сложноспиральная конфигурация полипептидных цепей. Структура белков типа α-кератина. Паулинг, Кори** (Compound helicol configurations of polypeptide chains. Structure of proteins of the α-keratin type. Pauling Linus, Corey Robert), Nature, 1953, **171**, № 4341, 59—61 (англ.)

23237. **Внутреннее вращение в полимерных цепях и их физические свойства. IV. К теории плавления кристаллических полимеров. Волькенштейн М. В.**, Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 10, 2287—2292

Рассмотрена роль гибкости полимерных молекул в процессе плавления кристаллич. полимеров. Показано, что теория Флори (См. сообщение III: РЖХим, 1956, 43360), основанная на поворотно-изомерных представлениях и решеточной модели блочного полимера, не дает колич. согласия с экспериментом. Используя ту же модель, что и Флори, автор развивает статистич. теорию плавления с учетом того, что плавление связано не столько с поворотной изомеризацией, сколько с увеличением амплитуды крутильных колебаний. Поскольку цепи в кристаллах растянуты, то изменение их конфигурации должно происходить в первую очередь за счет крутильных колебаний. Показано, что крутильные колебания должны отсутствовать в кристаллич. состоянии и возбуждаться в аморфном. Учет крутильных колебаний приводит к правильному порядку вычисленных на основании теории т-ры и теплоты плавления полиэтилена. Ю. Липатов

23238. **Двухфазное строение термопластичных высокополимеров. Винавер** (La structure à deux phases des hauts polymères thermoplastiques. Winaver André), C. r. Acad. Sci., 1954, **238**, № 18, 1810—1812 (франц.)

23239. **Электронномикроскопическое изучение дисперсных частиц TiO_2 в вискозном шелке. Хонда, Такеда, Ито** (The dispersed particles of titanium dioxide in viscose rayon by means of electron micrograph. Honda Kazuo, Takeda Maeatami, Ho Kazuo), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1953, **10**, № 101, 404 (япон.)

23240. **Механизм образования шелкового волокна. Тикахиса** (絹纖維の發生機構について. 近久芳昭), 小林理學研究所報告, Кобаяси ригаку кэнкюсё хококу, Bull. Kobayasi Inst. Phys. Res., 1955, **5**, № 4, 239—255 (япон.; рез. англ.)

Рассмотрены изменения основного компонента шелкового волокна — фиброина — в процессе прядения, и на основании физ., хим. и биологич. эксперим. данных предложена новая модель изменения формы макромолекул, согласно которой фиброин может существовать в виде трех устойчивых форм, представляющих собой глобулярно-сетчатую, глобулярную и фибрилярную структуру, причем образование различных видов шелка объясняется переходом этих структур одна в другую. Показано, что образование шелкового волокна протекает в две стадии: 1) через деструкцию глобулярных участков глобулярно-сетчатой формы при вытягивании и 2) последующую межмолекулярную кристаллизацию. Обсуждены изменения механич. свойств волокна в процессе его образования. Вследствие неприменимости теории равновесного состояния в силу одновременности процессов кристаллизации и вытягивания предложен новый теоретич. метод, учитывающий скорости процесса и наличие отдельных положений равновесия. Н. Платэ

23241. **Применение новых математических результатов в химии макромолекул волокнистых веществ. II. Эмерслебен** (Anwendungen neuerer mathematischer Ergebnisse in der makromolekularen Chemie der Faserstofftechnik. II. Emersleben Otto), Wiss. Ann., 1954, **3**, № 4, 242—253 (нем.)

Общий очерк о возможных путях применения исследований автора по гидродинамике потока, фильтрующегося через слой, состоящий из цилиндрических частиц (в развитие фильтрационного закона Дарси), к решению вопросов о фильтрации жидкостей через микропористые тела и о поведении длинных молекул в потоке. Библ. 24 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 3574. В. Анохин

23242. **О кинетике частичной кристаллизации поливинилхлорида. Ковач** (Sur la cinétique de cristallisation partielle du polychlorure de vinyle. Kovacs André), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 1, 50—53 (франц.)

Путем измерения уменьшения уд. объема во времени поливинилхлорида (**I**) при разных т-рах (образцы **I**, нагретые до 150°, резко охлаждались до 60° и через минуту быстро нагревались до нужной температуры) показано, что выше т-ры стеклования

(80°) происходит молекулярная перегруппировка и I переходит в более регулярную и компактную структуру, что подтверждается также увеличением интенсивности линий на рентгенограммах при малых углах рассеяния. Н. Платэ

23243. **Электрический потенциал найлоновых волокон в водной среде. Уолл, Сакстон** (Electrical potential of nylon fibers in aqueous media. Wall Frederick T., Saxton Patricia M.), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 1, 83—86 (англ.)

23244. **Адсорбция двувалентных оснований на найлоновых нитях. Уолл, Сакстон** (The absorption of divalent bases on nylon fibers. Wall Frederick T., Saxton Patricia M.), J. Phys., 1954, 58, 86—90 (англ.)

23245. **Исследование структуры синтетических полиамидных волокон. 8. Тепловые эффекты растворения кристаллических и аморфных модификаций поликапролактама. Михайлов Н. В., Файнберг Э. З.**, Коллоид. ж., 1956, 18, № 3, 315—320 (рез. англ.) См. РЖХим, 1956, 47154.

23246. **Исследование ориентации в высокополимерах. II. Кристаллические полимеры. Липатов Ю. С., Каргин В. А., Слонимский Г. Л.**, Ж. физ. химии, 1956, 30, № 6, 1202—1206 (рез. англ.)

Определены теплоты растворения ориентированного и неориентированного полиэтилена, капрона, гуттаперчи и сополимера хлорвинила с хлорвинилиденом. Показано, что изменения теплот растворения при ориентации незначительны, что указывает на отсутствие существенного изменения соотношения аморфной и кристаллич. фаз при ориентации. Наблюдавшиеся незначительные изменения теплот могут быть приписаны, по мнению авторов, либо изменениям степени кристалличности полимера при его вытяжке, либо изменениям плотности упаковки неупорядоченных областей кристаллич. полимера. Высказано предположение о кинетич. характере процессов, происходящих при холодной вытяжке кристаллич. полимеров, что, в частности, подтверждается определением теплот растворения ориентированного и переориентированного полиэтилена. Сопоставление данных по кристаллич. и аморфным полимерам (см. сообщение I РЖХим, 1956, 75143) позволяет сделать вывод, что общим для обеих групп полимеров является кинетич. характер установления равновесия в системе при ориентации; в обоих случаях первичным актом является нарушение равновесия в расположении кристаллич. или геометрически упорядоченных областей, ориентированных в определенном направлении. Ю. Липатов

23247. **Влияние растяжения на протонный магнитный резонанс в натуральном каучуке. Осима, Кусумото** (Effect of elongation on the proton magnetic resonance of natural rubber. Oshima Keichi, Kusumoto Hazime), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 4, 913 (англ.)

Изучен протонный резонанс в нерастянутых и растянутых (до 500%) образцах резины из НК в области т-р от —200 до 0°. Магнитное поле составляло 6090 *гс* с неоднородностью $\leqslant$0,01 *гс* на площади в 0,2 *см*^{2}. Вид полученных кривых протонного резонанса одинаков для растянутого и нерастянутого образцов, но кривая для растянутого образца незначительно смещена в сторону высоких т-р и имеет большую окончательную ширину, 10,5 *гс* (для нерастянутого образца 9,3 *гс*). Разница в ширине и положении резонансных кривых на оси т-ры объясняется ориентацией молекул, тормозящей сегментальное движение в цепи. В. Кушнер

23248. **Влияние кристалличности на свойства найлона. Старкуэтер, Мур, Хансен, Родер, Брукс** (Effect of crystallinity on the properties of nylons. Starkweather Howard W., Jr, Moore George E., Hansen John E., Roder Thomas M., Brooks Richard E.), J. Polymer Sci., 1956, 21, № 98, 189—204 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследовано влияние степени кристалличности на механич. свойства найлона 66 и 610. Степень кристалличности оценивалась на основании измерения плотностей; плотность кристаллич. фазы принималась 1,189; плотность аморфной фазы 1,041 (значение, полученное для найлона при резком охлаждении тонких пленок). Показано, что напряжение, при котором начинается вытяжка, разрывное удлинение, разрывная прочность и жесткость линейно возрастают со степенью кристалличности в области ~7—40%. Ниже 7% кристалличности полимер не проявляет характерных свойств кристалличности. Результаты представлены в виде ф-л, связывающих изучаемую величину с кристалличностью или плотностью. Изменения свойств с кристалличностью не зависят от мол. веса. Исследовано также влияние старения и поглощения влаги; в последнем случае влияние влажности на свойства не зависит от влияния кристалличности. Свойства найлона 66 и 610 примерно одинаковы при равных степенях кристалличности, за исключением очень высоких ее значений, где найлон 66 значительно жестче. Более подробно исследован найлон 610; для найлона 66 нельзя получить полностью аморфных образцов, так как поглощение влаги во время механич. испытаний приводит к кристаллизации. Влияние сферолитов не существенно при низких скоростях деформации; их наличие снижает пневматич. ударное сопротивление, которое падает с ростом кристалличности. Ю. Липатов

23249. **Ультразвуковые измерения в высокополимерах. Хатфилд** (Ultrasonic measurements in high polymers. Hatfield P.), Research, 1956, 9, № 10, 388—395 (англ.) См. РЖХим, 1956, 68545.

23250. **Вязко-упругое поведение каучукоподобных высокополимеров. I. Теория Алфрея распределения времен запаздывания с учетом эмпирической формулы lg $\eta-\sqrt{M}$ и ее связь с деформацией при постоянном напряжении. II. Зависимость деформации сырого каучука от времени под постоянным напряжением. III. Принцип суперпозиции. IV. Деформация вулканизованного каучука при постоянном напряжении как функция от времени. Сёр. V. Вывод распределения времен запаздывания на основе эмпирического линейного соотношения между lg η и lg$M$ и его связь с деформацией при постоянном напряжении. Шаи, Сёр** (Viscoelastic behaviour of rubber-like high polymers. I. The Alfrey-theory of the distribution of retardation times with special consideration of the empirical formula log $\eta-\sqrt{M}$ and its correlation with deformation at constant stress. II. Deformation of raw rubber under constant stress as function of time. III. Superposition principle. IV. Deformation of vulcanized rubber under constant stress as function of time. Szőr P. V. Derivation of the distribution of retardation times on the basis of the empirical linear relation between log η and log M and its connection with deformation at constant sirees. Schay G., Szőr P.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 8, № 1-3, 57—74, 75—96, 97—102, 103—114, 115—132 (англ.; рез. русс., нем.)

I. Предложенная ранее (Alfrey T., J. Chem. Phys., 1944, 12, 374) теория спектра времен запаздывания τ полимерной молекулы усовершенствована путем учета зависимости от мол. веса M не только вязкости η, но и модуля упругости $G(\tau=\eta/G)$. Выражение для τ

получено путем комбинации теории Эйринга и эмпирич. ур-ния Флори (Flory P. J., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1057), согласно которому $\lg\eta \sim \sqrt{M}$. Для G взято обычное ур-ние сеточной теории. Комбинирование полученного результата $\tau(M) = (h/gkT)\exp\cdot[(c_1+c_2)(M/M_0)^{1/2} + E/RT]$ (1) (h — постоянная планка, g — константа, зависящая от природы сетки, c_1, c_2 — эмпирич. константы в ур-нии Флори, M_0 — мол. вес. звена, E — энергия активации) с ур-нием Алфрея для зависимости податливости материала I от M дает следующую зависимость I от τ: $I(\tau)\,d\tau = (2B/\tau)\ln\cdot(\tau/D)\,d\tau$, где B, D — константы, выражающиеся через параметры ур-ния (1). Полученная зависимость $I(\tau)$ применена к расчету зависимости деформации γ от времени t при постоянном напряжении. При $\tau < \tau_0$ величина $\gamma(t) \sim t$, при $\tau_0 \leqslant t \leqslant \tau_m$ $\gamma(t)$ — квадратичная функция от $\ln t$, а при $t > \tau_m$ $\gamma(t) = \mathrm{const}$. Здесь $\tau_0 = D\exp(c_2)$ — миним., а $\tau_m = \tau_0\cdot\exp[c_2(M/M_0)^{1/2} - 1]$ — максим. время запаздывания. Следовательно, если время опыта $t_0 < \tau_0$, материал ведет себя как вязкий, при $\tau_0 \leqslant t_0 \leqslant \tau_m$ как вязко-упругий, а при $t_0 > \tau_m$ как упругий. Если образец полидисперсен, то та часть молекул, для которых $\tau_m < t_0$, ведет себя практически упруго, так что для материала в целом $\gamma(t)$ возрастает с ростом t медленнее, чем для одной молекулы.

II. С целью проверки теории, предложенной в сообщении I, исследованы кривые $\gamma(t)$ при постоянном напряжении для 5 образцов невулканизованного НК. Исследования производились при различных т-рах от 0 до 50°. Эксперим. кривые $\gamma(t)$ хорошо описываются наложением двух теоретич. кривых с τ_0 и M_0, соответственно равными $10^{-10,9}$ и 280 сек. и 17 и 217 *г/моль*. По мнению автора, это означает, что имеют место 2 механизма релаксации, для которых элементарными единицами являются соответственно метиленовая группа и сегмент, содержащий 20—30 атомов цепи. 2-й механизм обусловлен наличием редких межмолекулярных ван-дер-ваальсовых узлов, которые сильно понижают свободу движения связываемых ими атомов цепей. В соответствии с этими представлениями температурная зависимость кривых $\gamma(t)$ описывается двумя энергиями активации, одна из которых отвечает температурной зависимости η низкомолекулярной жидкости, а другая — температурной зависимости η полимера. Исследование одного образца СК типа Буна S3 дало качественно те же результаты.

III. Теоретически рассмотрена кривая $\gamma(t)$ для материала, описываемого двумя релаксационными механизмами (см. сообщение II) в случае, когда он подвергался деформации до начала опыта. Показано, что и в этом случае выполняется обычный принцип суперпозиции. Для эксперим. проверки этого вывода исследовались кривые $\gamma(t)$ для одного из исследованных ранее образцов НК, после того как этот образец в течение некоторого времени подвергался другой нагрузке. Совпадение эксперим. кривых $\gamma(t)$ с теоретич. вполне удовлетворительно.

IV. С целью проверки применимости теоретич. функции $\gamma(t)$, полученной ранее к вулканизованному каучуку, исследованы кривые $\gamma(t)$ при постоянном напряжении и т-ре 25° для 3 образцов вулканизованного каучука, содержащих соответственно 0,5; 1,0 и 1,5% серы. Теоретич. кривая $\gamma(t)$ удовлетворительно совпадает с эксперим. лишь при предельно малых значениях τ_0. Это объясняется тем, что в вулканизованном каучуке для многих цепей максим. время запаздывания оказывается меньшим времени опыта. Поэтому необходимо учесть распределение $\varphi(m)$ цепей по мол. весам m. Автор получил, что $\varphi(m)\,dm = [\nu_0 M^{\nu_0-1}/(M-M_i)^{\nu_0}]\cdot(1-m/M)^{\nu_0-1}\,dm$, где M — мол. вес исходной цепи, M_i — мол. вес сегмента, а ν_0 — число узлов, приходящихся на одну исходную цепь. С учетом этого распределения получены новые теоретич. кривые $\gamma(t)$, которые удовлетворительно сходятся с опытом для всех исследованных образцов.

V. Предложенная в сообщении I теория спектра времен запаздывания полимерной молекулы видоизменена с учетом того обстоятельства, что согласно работам (Fox T. G., Flory P. J., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2384; J. Phys. and Colloid Chem., 1951, 55, 221), для больших M $\lg\eta$ пропорционален не $\sqrt{M}$, а $\lg M$ (обозначения прежние). Это видоизменение приводит к новой функции распределения $\tau(M) = \tau_0(M/M_0)^b$, где M_0 — мол. вес единицы цепи, а b — показатель степени в ф-ле $\eta \sim M^b$, и к новой функции $\gamma(t)$, согласно которой γ линейно зависит от $\ln t$. Каждая эксперим. кривая $\gamma(t)$ (см. сообщение II) может быть представлена в виде двух пересекающихся прямых, но определенные из опыта параметры этих прямых имеют физически бессмысленные значения. Тем не менее, эксперим. данные могут быть описаны теоретич. кривыми $\gamma(t)$, если предположить, что участки цепи между узлами релаксируют практически мгновенно. При этом определенное из опыта значение b равно 3,8—4,1 для НК и 4,2—4,4 для Буна S3 в удовлетворительном согласии с данными (см. сообщения I и II), в которых $b \approx 3{,}4$. Авторы считают, что для небольших M $\lg\eta \approx \sqrt{M}$, а для больших $\lg\eta \approx \lg M$. Предложен молекулярный механизм явления и соответствующая ему механич. модель. О. Птицын

23251. Диэлектрические и динамические свойства поликапроамида. Кавагути (ポリカプロアマイドの誘電的性質と動力學的性質. 川口達郎), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polymer, 1956, 13, № 135, 283—287 (япон.; рез. англ.)

Динамические и диэлектрические свойства поликапроамида измерены в интервале т-р от —60 до +200°; установлена внутренняя корреляция между указанными свойствами. Найдено 3 области дисперсии. Изменения динамич. модуля и потерь в области около —45 и 80° обсуждены на основе хим. структуры полимера. Высокотемпературная область дисперсии приписывается наличию водородных связей, в то время как другие области связываются с дипольным взаимодействием между амидными связями.

Резюме автора

23252. Динамическая объемная вязкость полиизобутилена. Марвин, Олдрич, Сак (The dynamic bulk viscosity of polyisobutylene. Marvin Robert S., Aldrich R., Sack H. S.), J. Appl. Phys., 1954, **25**, № 10, 1213—1218 (англ.)

23253. Исследования течения полимерных веществ при помощи экструзионного реометра. II. Конфигурация и концевые эффекты работающих насадок, изменение размеров выдавленных образцов и экструзионные характеристики люцита. Ито (Researches on the flow of Polymeric Substances by means of an extrusion rheometer. II. Configuration and end effects of working tools, the dimensional change of extruded specimens, and the extrusion characteristics of lucite. Katsuhiko Ito), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзе хококу, Repts. Scient. Res. Inst., 1953, 29, 227—234 (япон.)

23254. Исследования течения полимерных веществ при помощи экструзионного реометра. III. Сравнение с данными, полученными при помощи компрессионного реометра с параллельными плитами. Ито (押出しレオ・メーターによる高分子材料の流れに關する研究. 第三報. 平行板壓縮レオ・メーターによる流れ

との關聯性について. 伊藤 勝彦), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу. Repts. Scient. Res. Inst., 1954, **30**, № 3, 169—176 (япон.)

Исследования текучести препаратов «миналоид» (ацетат целлюлозы, $C_6H_4(CO_2CH_3)_2$, краситель в весовом отношении 100 : 35—40 : 0,1) при помощи компрессионного реометра с параллельными плитами показывают небольшие изменения в структурной вязкости при изменении скорости деформации. Испытуемый образец представлял собою тонкий диск с диаметром, большим в 30 раз его высоты. При большой скорости деформации энергия течения равна ~25—26 *ккал* на 1 сегмент, что согласуется с величиной, полученной при исследованиях с помощью экструзионного реометра при нулевом давлении выдавливания.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 2, 1355. J. G. Y.

23255. Вязко-эластические свойства полимеров. I. Вибрирующие свойства вулканизованного каучука в низкочастотной области. Нохара (The visco elasticity of high polymers. I. The vibrating properties of vulcanized rubber in the low-frequency range. Nohara Shigezo) 日本ゴム協會誌, **Нихон гому** кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1953, **26**, 205—210 (япон.)

Изучены динамич. свойства вулканизованного каучука во время вибрирования. Динамич. измерения проведены в недеформированном состоянии методом вибрирующей пластинки при частотах 20—200 цикл/мин и т-ре 20—75°. Описано влияние частоты, кол-ва серы, времени релаксации, динамич. потерь и т. д.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 11, 6730. T. Yamazaki

23256. Исследование вязко-эластических свойств полимеров. II. Поведение пластифицированного поливинилхлорида вблизи точки перехода. III. О механической модели пластифицированного поливинилхлорида вблизи температуры перехода. Нохара, Оути (高分子物質の粘彈性に關する研究. 第 2 報. 可塑化ポリ鹽化ビニルの轉移點附 近の 動力學的擧重について. 第 3 報. 可塑化ポリ鹽化ビニルの轉移の模型的考察. 野原繁三, 大内重男), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1953, **10**, № 99, 286—293; № 100, 326—332 (япон.)

II. Температурная и частотная зависимость динамич. модуля упругости и механич. потерь пленки пластифицированного поливинилхлорида исследована методом вибрирующей пластинки. За т-ру перехода принята т-ра, при которой для данной скорости измерения получается максим. время релаксации.

III. Принимая обобщенную модель Максвелла, авторы вывели полуэмпирич. ф-лу для температурной и частотной зависимости динамическо-механич. поведения пленки из поливинилхлорида, согласующуюся с эксперим. данными.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 8, 5881; № 9, 6648.
T. Katsurai

23257. Реологические проблемы оптики напряжений. Фёйхт (Rheologishe probleme der spannungsoptik. Feucht W.), Kolloid-Z., 1954, **139**, № 1/2, 17—38 (нем.)

23258. Динамические свойства различных каучуков при высоких частотах. Каннингем, Айви (Dynamic properties of various rubbers at high frequencies. Cunningham J. R., Ivey D. G.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 9, 967—974 (англ.)

В области частот 0,2—7 *Мгц* и т-р от —60 до +20 определены скорости сдвиговых волн v и затухание α для каучуков GRS, гевея, хайкар, паракрил и бутилкаучука. Общее поведение всех изученных каучуков одинаково. Наибольшее значение v имеет бутилкаучук и наименьшее — каучук GRS; температурная зависимость v наибольшая у гевеи и наименьшая у хайкара. Из полученных данных в функции частоты вычислен модуль сдвига μ и вязкость сдвига μ' по ур-ниям (Nolle A. W., Sieck P. W., J. Appl. Phys., 1952, **23**, 888) $\mu = \rho v^2(1 - r^2)/(1 + r^2)^2$; $\omega\mu' = \rho v^2 2r/(1+r^2)^2$, где $r = \alpha v/\omega = \alpha\lambda/2\pi$, ω — угловая частота и ρ — плотность. Величины μ и $\omega\mu'$ являются вещественной и мнимой частями комплексного модуля сдвига $\mu + i\omega\mu'$. $\omega\mu'$ слабо зависит от частоты; μ' грубо обратно пропорциональна частоте в изученной области. Полученные данные приведены к общей кривой для 0° по методу Ферри. Зависимость фактора приведения от обратной т-ры линейна в области от —10 до —60°; энергия активации, вычисленная из этой зависимости, равна 32 *ккал/моль* для каучука GRS. Поведение других каучуков аналогично. Из данных (Ivey и др., J. Appl. Phys., 1949, **20**, 486) вычислены величины $K + 4\mu/3$ и $K' + 4\mu'/3$, где K — модуль всестороннего сжатия и K' — объемная вязкость. K относительно слабо зависит от частоты и мало изменяется с т-рой по сравнению с μ'. Из K, μ, K' и μ' вычислены вещественная и мнимая части комплексного модуля Юнга. Динамич. модуль Юнга примерно в три раза больше модуля сдвига. Полученные данные сопоставлены с данными, полученными на более низких частотах. Найдено, что классич. предположение Стокса о том, что объемной вязкостью можно пренебречь по сравнению с вязкостью сдвига, оправдывается не во всех случаях. Ю. Липатов

23259. К вопросу о механизме текучести структурирующихся полимеров. Каргин В. А., Соголова Т. И., Слонимский Г. Л., Резцова Е. В., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 8, 1903

Явление текучести структурированных полимеров при невысоких т-рах и действии больших сил, описанное ранее для поливинилхлорида (РЖХим, 1956, 78324), обнаружено для термически структурированного бутадиенового каучука и ненаполненных резин из НК. Текучесть каучука и резин связывается с одновременным протеканием при действии больших сил процессов разрыва и рекомбинации цепных молекул. Ю. Липатов

23260. О действии электронов и рентгеновских лучей средней энергии на полиэтилен. Луй, Шумахер (Über die Einwirkung von Elektronen und Röntgenstrahlen mittlerer Energie auf Polyäthylen. Luy Helmut, Schumacher Karl), Z. angew. Phys., 1956, **8**, № 5, 222—226 (нем.)

Исследовано влияние облучения электронами (60 *кв*) и мягкими рентгеновскими лучами (50 *кв*) на механич. свойства полиэтилена. Облучение проводилось в среде воздуха и в отсутствие кислорода. Кривые зависимости удлинения (при постоянной нагрузке) от т-ры указывают на процессы сшивания, происходящие в полиэтилене при облучении в отсутствие кислорода (появление области постоянного удлинения, повышение т-ры разрыва образцов до 170—180°). Изменения свойств зависят от дозы облучения. Электрич. свойства пленок (диэлектрич. проницаемость, tg δ, проводимость) при этом практически не изменяются. ИК-исследование облученных пленок показало появление полос поглощения у 10,35 μ, которые отвечают образованию связей С—С. Коэфф. экстинкции данной полосы возрастает пропорционально дозе облучения. При облучении в среде воздуха наблюдается заметное окисление полимера; сильная деформация начинается уже при 100° и разрыв происходит при 110—140°. Наблюдается резкое изменение электрич. свойств (повышение проводимости, tg δ). ИК-спектры показывают на наличие полос при 2,9 и 5,8 μ; коэфф. экстинкции полосы 5,8 μ, отвечающей группам С—О, и изменения электрич. свойств пропорциональны. Действие рентгеновского и электронного облучения одинаково

в случае, если энергия, поглощенная полимером, также одинакова. Изменения мех. свойств при поглощенной энергии 200 *вт/сек/г* совпадают с найденными Чарльзби (РЖХим, 1956, 43408). Проведенные расчеты показали, что при рентгеновском облучении в отсутствие воздуха поглощение энергии составляет 38 эрг/рентген на 1 *г* полиэтилена. Ю. Липатов

23261. **Электризация вулканизованного каучука при механическом ударе. Сато** (機械的衝撃による加硫ゴムの帯電象・佐藤裕二), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1956, **25**, № 8, 326—331 (япон.; рез. англ.)

При небольшом содержании газовой сажи накопление заряда, вызванное повторением механич. ударов. достигает насыщения при 100 ударах. С большим содержанием газовой сажи заряд, накопленный сначала, падает и становится стационарным при 50 ударах. Кол-во заряда, накопляемое посредством удара, увеличивается постепенно с содержанием сажи, но при 100 ударах оно меняется нерегулярно.

Резюме автора

23262. **Кинематографическое изучение разрыва полимеров при растяжении. Бьюк, Уайт** (Kinematographic study of tensile fracture in polymers. Bueche A. M., White A. V.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 9, 980—983 (англ.)

Характер разрыва силиконового каучука, облученного полиэтилена, плексигласа и алюминия изучался путем кинематографич. съемки образцов в процессе деформации; скорость съемки достигала 16 000 кадров в сек. Было обнаружено, что в случае силиконового каучука разрыв начинается во внутренних частях образца; в остальных случаях разрыв начинается у краев образца. Определены скорости роста трещин и скорости сокращения оборванных концов. Полученные данные представлены в виде зависимости $\lg V_c$ (V_c — скорость роста трещин) от $\lg (E/\rho$ (E — модуль, ρ — плотность). Полученные кривые совпадают с предсказанными различными теориями (Poncelet E. F., Metals Technology, Tech. Publ., 1944, 1684; Yoffe E. H., Phylos. Mag., 1951, **42**, 739; и др.). V_c равно $\sim (1/2) V_t$, где $V_t = [E/2\rho(1+\sigma)]^{1/2}$ — скорость распространения поперечных колебаний в бесконечной среде в-ве В соответствие с теориями — скорость сокращения оборванных концов V_t равна $\sim$ скорости распространения продольных волн $(E/\rho)^{1/2}$. Полученные результаты показывают, что предсказываемые теорией максим. скорости хрупкого разрыва наблюдаются для в-в, модули которых различаются на ~ 5 порядков, и не зависят от типа разрываемой хим. связи. Ю. Липатов

23263. **Разрыв связей каучук — наполнитель и рассеяние энергии в напряженных резинах. Бланчард** (Breakage of rubber — filler linkages and energy dissipation in stressed rubber. Blanchard A. F.), J. Polymer Sci., 1954, **14**, № 76, 355—374 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассмотрены зависимости между напряжением и деформацией для наполненных каучуков. Наблюдаемое при приложении напряжения понижение твердости сшитых усиленных каучуков рассмотрено на основании представлений о наличии распределения сил вторичных связей между молекулами каучука и наполнителя. Это распределение описывается параметром распределения K, общим для различных типов каучуков и наполнителей. Область величин сил вторичных связей может быть описана параметром K и фактором силы связи X; $X = \alpha S/G^{2/3}$ (α — степень растяжения, S — предварительное напряжение, G — остаточный модуль). X связан с энергией, рассеиваемой при разрыве вторичных связей (энергия выражается в *кал* на единицу изменения модуля) посредством коэфф. 0,013. Распределение сил связи обусловлено различным числом групп каучуков, участвующих в образовании связей с наполнителями. Диаметр частиц наполнителя не влияет на энергию, рассеиваемую при разрыве связей, или на число этих связей, хотя и является важным фактором, определяющим свойства наполненного каучука. Это противоречит точке зрения об определяющем влиянии поверхности раздела или уд. поверхности частиц на образование связей их с каучуком. Автор считает, что различия в действии наполнителей и в величинах рассеиваемых энергией могут быть поняты только с учетом наличия некоторых форм сильных первичных связей между сажей и каучуком, значительно определяющих механич. свойства. Ю. Липатов

23264. **О взаимной растворимости полимеров. II. Вязкость смесей каучуков и поведение их растворов. Слонимский Г. Л., Комская Н. Ф.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 8, 1746—1751 (рез. англ.)

Исследованы вязкости сырых резиновых смесей комбинаций различных каучуков (см. часть I, РЖХим, 1957, 11927). Показано, что в случае СКС-30 и НК и СКС-30 и СКБ смешение каучуков приводит к значительному повышению вязкости, в то время как в других системах вязкость изменяется постепенно в соответствии с соотношением смешиваемых каучуков. Исходя из представления о смешении каучуков как о процессе взаимного растворения двух жидкостей, повышение вязкости объясняется ограниченной взаимной растворимостью каучуков, приводящей к возникновению микронеоднородностей в структуре смеси. Исследование смесей р-ров каучуков в общем р-рителе показало, что во всех случаях, когда наблюдались аномалии свойств комбинированных смесей или резин, соответствующие р-ры разделяются на 2 фазы. Таким образом, высказанное ранее предположение, что аномалии свойств связаны со взаимной нерастворимостью каучуков, подтверждается поведением смесей р-ров. Разделение смесей показывает, что теплота смешения р-ров и, очевидно, самих каучуков при достаточной гибкости молекул отрицательна. Пониженная взаимная р-римость полимеров при наличии эндотермич. теплового эффекта, по сравнению с их низкомолекулярными аналогами или поведением смеси полимера с р-рителем, объясняется уменьшением роли энтропийного члена в выражении для свободной энергии смешения. При достаточно большом мол. весе взаимная растворимость полимеров определяется только знаком теплоты смешения; отсюда вытекает, что даже при малом эндотермич. эффекте взаимная растворимость будет ограниченной. Ю. Липатов

23265. **Влияние некоторых органических кислот на диффузию оранжа II в найлон 66. Браун, Стил** (Effect of some organic acids on the diffusion of orange II in nylon 66. Browne Colin L., Steele Richard), J. Polymer Sci., 1956, **21**, № 98, 279—288 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована сорбция 16 органич. к-т волокнами найлона 66. Изотермы сорбции хорошо описываются ур-нием Фрейндлиха. Определенная для бензойной к-ты на основании данных по сорбции при разных т-рах теплота сорбции (2,2 *ккал/моль*) показывает что сорбция имеет место в аморфных областях полимера. Сорбция бензойной и салициловой к-т приводит к понижению сорбции воды волокном. Исследовано влияние сорбции к-т на коэфф. диффузии красителя оранж II (продукт присоединения диазотированной сульфаниловой к-ты и β-нафтола); коэфф. диффузии вычислен по ур-нию: $C/C_\infty = 1 -$

— $(8/\pi^2)\exp(-\pi^2 Dt/b^2)$ (C_t — конц-ия красителя в волокне в момент t, C_∞ — то же в равновесии, b — толщина образца). Бензойная и салициловая к-ты, в которых найлон хорошо набухает, повышают коэфф. диффузии красителя, в то время как β-нафталинсульфоновая и *p*-толуолсульфоновая к-ты не влияют заметным образом на него. Авторы считают, что органич. к-ты могут сорбироваться на найлоне за счет взаимодействия с аминными концевыми группами и путем обычной физ. абсорбции. Влияние к-т на сорбцию красителя зависит от того, каким образом происходит сорбция к-ты. К-ты, сорбирующиеся на концевых группах, заметно понижают равновесную сорбцию красителя в зависимости от силы к-ты и размера ее молекул. К-ты, сорбирующиеся физ. путем, не влияют на равновесную сорбцию красителя, но увеличивают скорость его сорбции, так как повышают подвижность цепей. Все к-ты увеличивают кажущуюся энергию активации диффузии (от 13 *ккал/моль* для сорбции красителя из воды до 20 *ккал/моль*). Поэтому возрастание коэфф. диффузии при сорбции к-т авторы приписывают возрастанию энтропии активации. Отмечается, что салициловая к-та одновременно снижает равновесную сорбцию красителя и увеличивает ее скорость. Ю. Липатов

23266. **К кинетике полимеризации виниловых соединений. Соотношение между скоростью полимеризации и скоростью образования инициирующих центров. Шапиро, Мага, Себбан, Валь** (Contribution à la cinétique des polymérisations vinyliques. Relations entre la vitesse de polymerisation et la vitesse de production des centres initiateurs. Chapiro Adolphe, Magat Michel, Sebban Jeanne, Wahl Paul), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 73—88 (франц.; рез. англ., нем., итал.)

При исследовании кинетики виниловой полимеризации учитывалась возможность рекомбинации первичных радикалов. Рассмотрены факторы, благоприятствующие каждой из конкурирующих р-ций: рекомбинации (1) и инициирования (2). При обсуждении кинетич. ур-ний показано, что во всех случаях, когда р-цией (1) нельзя пренебречь, не соблюдается зависимость общей скорости полимеризации (V) от корня квадратного из скорости инициирования (V_a) и экспонент может изменяться от 0,5 до нуля при увеличении доли р-ции (1). Если V_a достаточно велика, V перестает зависеть от V_a. Эти представления частично проверены при исследовании полимеризации стирола, инициированной γ-излучением. Установлено, что при высоких интенсивностях скорость полимеризации растет медленнее, чем это соответствует пропорциональности $M^{3/2}$ (M — конц-ия мономера). Интенсивности облучения, при которых начинаются отклонения от закона квадратного корня, тем меньше, чем M, что согласуется с теорией. Резюме авторов

23267. **Полимеризация винилацетата под действием излучения высокой энергии. Окамура, Ямасита, Хигасимура** (Polymerization of vinyl acetate by high energy radiation. Okamura Seizo, Yamashita Takao, Higashimura Toshinobu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 6, 647—649 (англ.)

Определены скорости полимеризации (П) винилацетата, метилметакрилата и метилакрилата под действием рентгеновского и γ-излучения. Степень П поливинилацетата (I), рассчитанная по вязкости, растет с увеличением глубины П. Экстраполяция молекулярного веса I к нулевому значению глубины П дает величину, совпадающую с мол. весом поливинилового спирта, полученного омылением I. Это указывает на то, что увеличение мол. I с ростом глубины П обусловлено разветвлением цепи от ацетильной группы. В. Кронгауз

23268. **Кинетика и механизм процессов полимеризации, инициированных окислительно-восстановительными системами. I. О различных механизмах инициирования процессов полимеризации в водных растворах перекисными соединениями. II. Полимеризация метакриловой кислоты и нитрила акриловой кислоты в водных растворах в присутствии некоторых окислительно-восстановительных систем. Гриценко Т. М., Медведев С. С.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 6, 1238—1249; № 7, 1513—1520

I. Исследована кинетика полимеризации метакриловой к-ты (**I**) и нитрила акриловой к-ты (**II**) в водн. р-рах при 40—75°; инициатор — гидроперекись кумола (**III**). Показано, что в случае **I** кривая зависимости скорости полимеризации от конц-ии **III** проходит через максимум при незначительных конц-иях **III** и затем плавно снижается; в случае **II** скорость полимеризации сначала растет, с ростом конц-ии **III**, а затем становится практически независимой от нее. Порядок р-ции относительно конц-ии мономера в обоих случаях равен 3/2; полные энергии активации 19,6 *ккал/моль* (**I**) 10,1 *ккал/моль* (**II**). Температурная зависимость скорости полимеризации **II** в различных р-рителях выражается следующими приближенными ур-ниями: в бензоле $W = 3\cdot 10^7 \exp(-17\,100/RT)$; в N,N′-диметилформамиде $W = 1\cdot 10^6 \exp(-14\,200/RT)$; в ацетоне $W = 2\cdot 10^5 \exp(-13\,600/RT)$ (конц-ии: **II** 4,4—4,6 M; **III** 0,047—0,053 M). Выведены кинетич. ур-ния для следующих случаев: а) **III** распадается по мономолекулярному механизму; б) распад **III** происходит при взаимодействии **III** с мономером; при выводе ур-ний учтена возможность обрыва цепей на продуктах распада **III**. Показано, что при полимеризации **I** реализуется случай а); при полимеризации **II** — случай б). Высказано предположение о том, что **II** и **III** образуют окислительно-восстановительную систему, причем окислительным компонентом является **III**, а восстановительным — ионизированная форма **II**. Характер наблюдаемой зависимости скорости полимеризации **I** и **II** от конц-ии **III** авторы объясняют ингибирующим действием продуктов распада **III**. А. Праведников

II. Изучалась полимеризация: а) **I** в водн. р-ре (0,63 M) в присутствии **III** (0,02 M) и восстановителей: $FeSO_4$, Na_2SO_3 (**IV**), $NaHSO_4$, (**V**), $K_4Fe(CN)_6$ (**VI**), $AgNO_3$, пирофосфатного и фенантролинового комплексов Fe^{2+}, глюкозы, диоксиацетона, гидрохинона (**VII**) (отношение кол-в молей восстановителя и **II** 1 : 1; т-ры 20 и 40°) и б) **II** в водн. р-ре (0,2—1,0 M) в присутствии **III** (0,01 M) и **VII** (отношение кол-в молей **VII** к **III** ≈ 0,5—2,1) при 40—75° и pH 1,7—5,8. С добавками восстановителей скорость полимеризации во всех случаях значительно больше, чем в их отсутствие. В случае $FeSO_4$ и **VI** р-ция протекает очень быстро, но останавливается на глубине превращения 22 и 45% соответственно. С добавками восстановителей наблюдается значительное снижение суммарной энергии активации процесса: без восстановителя для **I** 19,6, с **IV** 6,5, с **V** 6,4, с **VII** 7,2 и 6,9 *ккал/моль* соответственно для **I** и **II**. В системе с **VII** скорость полимеризации проходит через максимум при pH ≈ 2,3; в ацетоне, N,N′-диметилформамиде и бензоле р-ция не идет. На основании данных по энергиям активации и оценки скоростей с учетом конц-ии ионизированной части **VII** сделан вывод о том, что и в случае органич. восстановителей окислительно-восстановительные р-ции имеют ионную природу и состоят в переходе электрона в связи О—О от иона восстановителя. Из опыта и анализа выведенных упрощенных кинетич. ур-ний вытекает необходимость подбора оптимальных скоростей окислительно-восстановительных р-ций для

получения больших выходов полимера за малые промежутки времени. Авторы считают, что при окислительно-восстановительном инициировании эмульсионной полимеризации влияние водн. среды состоит в наличии условий для протекания быстрых, требующих малой энергии активации ионных процессов образования начальных активных центров, вследствие чего интенсифицируется процесс в целом. Т. Гриценко

23269. **Некоторые опыты с серой как ингибитором полимеризации стирола. Бартлетт, Трайфан** (Some experiments on sulfur as inhibitor for the polymerization of styrene. Bartlett Paul D., Trifan Daniel S.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 96, 457—476 (англ.; рез. франц., нем.)

Вискозиметрическим и дилатометрич. методами исследована кинетика термич. полимеризации стирола в присутствии серы при 80,9°; в полученных полимерах определялось содержание общей и экстрагируемой ртутью S. Показано, что полимер, образовавшийся во время индукционного периода и выделенный из системы добавлением метанола, содержит ~8 атомов S на 1 молекулу полимера, причем атомы S расположены таким образом, что полное десульфурирование на никеле Ренея снижает мол. вес полимера не более чем в 2—3 раза. Полисульфиды, полученные в начальной стадии, обладают заметным ингибирующим действием. В дальнейшем, в ходе полимеризации число атомов S на молекулу полимера уменьшается; образующиеся при этом дисульфиды обладают, по мнению авторов, слабым инициирующим действием, чем и объясняется тот факт, что скорость термич. полимеризации в присутствии S при достаточно большой глубине превращения почти в 2 раза превышает скорость чисто термич. полимеризации стирола. Аналогичное ускорение р-ции наблюдается и при добавке содержащего S полимера к свежему стиролу. Из полученных данных о составе полимера, растворимого в метаноле, рассчитана величина отношения константы передачи цепи через S к константе роста цепи, равная 52. А. Праведников

23270. **Совместная полимеризация триалкилаконитата с бутадиеном и некоторыми виниловыми мономерами. Марвел, Джонсон, Экономи, Скотт, Тафт, Лабб** (Copolymerization of trialkyl aconitates with butadiene and some vinyl monomers. Marvel C. S., Johnson John W., Jr, Economy James, Scott George P., Taft W. K., Labbe B. G.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 96, 437—446 (англ.; рез. франц., нем.)

Проведена совместная полимеризация триметил- и триэтилаконитата (I, II) с бутадиеном (III), стиролом (IV) и винилхлоридом (V) в массе с акрилонитрилом (VI) в р-ре N,N'-диметилформамида при 60°; инициатор — перекись бензоила. Из данных о составах полученных полимеров рассчитаны константы совместной полимеризации r_1 (первая цифра) и r_2 для систем: III—I 0,40±0,03, 0,00±0,015; IV—I 1,10±0,01, 0,00±0,01; V—I 5,50±0,50, —0,10±0,10; III—II 0,37±0,03, 0,00±0,01; IV—II 1,10±0,10, —0,10±0,10. Аконитовая к-та с этими мономерами совместных полимеров не образует. Эмульсионный совместный полимер I и III (т-ра полимеризации 50°) более маслостоек, чем стандартный сополимер GR—S 1000, но менее маслостоек, чем пербунан. Прочность полимера I—III сравнима с прочностью стандартного. А. Праведников

23271. **Изучение реакции сополимеризации трехкомпонентных систем. I. II. Совместная полимеризация трехкомпонентной системы метилметакрилат — акрилонитрил — тетрааллилортосиликат. III. Совместная полимеризация системы метилметакрилат — акрилонитрил — гликолевые эфиры метакриловой кислоты. Живухин С. М., Баркова М. В., Лосев И. П.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 8, 2243—2247; 2247—2250; 2250—2254

I. Исследована сополимеризация (С) тройной системы триаллилборат (I) — метилметакрилат (II) — акрилонитрил (III) в присутствии 0,5% перекиси бензоила при 60° путем измерения показателя преломления, уд. веса, относительной вязкости и бромных чисел системы от времени полимеризации. Данные по составу отдельных проб сополимеров совпали с результатами вычислений с помощью ур-ний, описанных ранее (Alfrey T., Goldfinger G., J. Chem. Phys., 1944, **12**, 332; Walling C., Briggs E., J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 1774) дифференциальных ур-ний состава трехкомпонентных сополимеров. На основании этого сделан вывод о возможности теоретич. расчета состава сополимера в различные моменты р-ции. Графич. методом, предложенным ранее (Mayo F., Lewis F., J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 1594), определены константы С II—III r_1 = 1,25±0,007, r_2 = 0,205±0,017; II—I r_1 = 44,8±3, r_2 = 0,065±0,032; III—I r_1 = 37±0,2, r_2 = 0,05±0,006.

II. Продукт С II—III — тетрааллилортосиликат — (IV) твердый, прозрачный, бесцветный блок, не изменяющийся при хранении. Методом, описанным в части I, исследована кинетика С с исходным соотношением II : III : IV = 1 : 0,1 : 0,01 при 60° в присутствии 0,5% перекиси бензоила. Исследована растворимость сополимера (экстракция последовательно ацетоном и диметилформамидом), определены бромные числа, характеризующие полимерный продукт по содержанию в нем аллильных групп, не вступивших в р-цию С (сополимер омыляли 1 н. р-ром KOH, смесь, содержащую продукты растворения, разбавляли равным объемом H_2O. Образовавшиеся при растворении спирты отгонялись вместе с H_2O; отгон, содержащий аллиловый спирт, титровали р-ром Br_2). Эти данные показывают, что сополимеры, полученные в начальной стадии сополимеризации, имеют линейное строение (100%-ная растворимость и постоянство бромных чисел), в дальнейшем начинается образование сетчатых структур (80,6% нерастворимой части, бромное число ≈ 0). Реакционная смесь, содержащая 80,1% сополимера, нагревалась 24 часа при ~35°, в последующие 60 час. т-ра постепенно поднималась до 60°. Отвержденные сополимеры характеризуются повышенными показателями по твердости, теплостойкости и электроизоляционным свойствам по сравнению с полиметилметакрилатом, но пониженной водостойкостью. Водостойкость повышается при обработке изделий влажным воздухом или при кипячении в р-рах H_2SO_4 или HCl с последующей термич. обработкой в термостате при 100—120°.

III. На примере гликольдиметакрилата (V) 1,4-бутиленгликольдиметакрилата (VI) и диэтиленгликольдиметакрилата (VII) изучено влияние длины цепи сшивающих агентов на кинетику С и свойства полученных сополимеров. Описаны синтезы V, VI и VII из метакриловой к-ты и соответствующих гликолей. Найдены следующие значения констант: V, т. кип. 98—100° (4—5 *мм* рт. ст.), d_4^{20} = 1,0508, $n^{20}D$ = 1,4549; VI т. кип. 132—134° (4—5 *мм* рт. ст.), d_4^{20} = 1,0227, $n^{20}D$ = 1,4570; VII, т. кип. 150—152° (7—8 *мм* рт. ст.). Исследована С V, VI и VII в тройных системах с II и III. С замедляется при увеличении в смеси содержания гликолевых эфиров и при уменьшении содержания II и III. Наиболее пригодны для технологич. переработки (прессование при 160—180°) сополимеры, содержащие 0,01 моля гликолевых эфиров на 1 моль II. Совместная полимеризация системы: II—III—V (1 : 0,1 : 0,01) проводилась при 60° в присутствии 0,5% перекиси бензоила. Все сополимеры почти полностью не растворимы в ацетоне и диметилформамиде, и их бромные числа равны 0. Сделан вывод, что в указан-

ных системах не образуются сополимеры линейного строения. Проведена совместная полимеризация этих же систем эмульсионным методом. Состав мономерной смеси **II** : **III** : **V** (или **VI** или **VII**) = 2 : 1 : 0,02; пластификатор — дубутилфталат (5%), 0,5%-перекись бензоила. Смесь эмульгировали в H_2O с крахмалом и нагревали на водяной бане 3 часа, постепенно повышая т-ру до 76°. При 76° выдерживали 2,5—3 часа до образования сополимера. Изделия из указанных сополимеров обладают повышенной твердостью, теплостойкостью и стойкостью к органич. р-рителям. Р. Кривокорытова

23272. Исследование механизма ω-полимеризации хлоропрена методом меченых атомов. Праведников А. Н., Медведев С. С., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 3, 579—581

Исследовано распределение радиоактивности в полимере, полученном полимеризацией (П) нерадиоактивного хлоропрена (I) на зародыше ω-полимера, приготовленном фотополимеризацией радиоактивного **I**, и показано, что радиоактивность распределена равномерно по всему полимеру. Из полученных данных сделан вывод, что инициирование при ω-П связано с возникновением в полимере локальных напряжений энтропийного характера, приводящих к разрыву полимерных молекул и образованию свободных радикалов. Кинетика П **I** в присутствии зародыша, полученного на металл. Na, подчиняется тем же закономерностям, что и кинетика П этого мономера в присутствии зародыша, полученного фотополимеризацией (РЖХим, 1956, 25893). Опыты с радиоактивным **I**, аналогичные описанным выше, показали, что и в этом случае в ходе П происходит разрыв полимерных молекул по связям С—С. Полученные результаты свидетельствуют, по мнению авторов, о том, что П в присутствии зародыша ω-полимера, полученного П **I** на металл. Na, протекает по радикальному механизму. А. Праведников

23273. К вопросу о механизме эмульсионной полимеризации. Медведев С. С. (Zur Frage des Mechanismus der Emulsionspolymerisation. Medvedev Serge S.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 897—908 (нем.; рез. итал., франц., англ.)

23274. Эмульсионная полимеризация триаллилфосфата с галоидопроизводными метана. Фрик, Уивер, Арсено, Стансбери (Emulsion polymerization of triallyl phosphate with halomethanes. Frick J. G., Jr, Weaver J. W., Arceneaux Richard L., Stansbury Mack F.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 95, 307—315 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследована эмульсионная полимеризация (П) триаллилфосфата (I) и П этого мономера в присутствии CBr_4, $CHBr_3$, CCl_3Br и CCl при 80—85° (инициатор — персульфат калия, эмульгатор — поливиниловый спирт). Показано, что CCl_4 в наименьшей, а $CHBr_3$ и CBr_4 в наибольшей степени участвуют в р-ции П. Полученный продукт представляет собой смесь двух фракций — нерастворимый, сшитый полимер и растворимый жидкий полимер, содержащий 1,0—2,3 фосфатных единиц. Наиболее полно исследована П **I** в присутствии $CHBr_3$; показано, что соотношение между растворимой и нерастворимой фракциями может быть изменено варьированием кол-ва инициатора и соотношения между **I** и $CHBr_3$; при соотношении $CHBr_3 : I > 2$ образуется только продукт присоединения состава 1 : 1. При соответствующем выборе условий П можно получить очень стабильную эмульсию полимера в воде, пригодную для обработки хлопчатобумажных изделий с целью придания им огнестойкости. А. Праведников

23275. Образование «донорноакцепторных» комплексов высокополимерами. Эванс («Donor-acceptor» copmlex formation by high polymers. Evans D. F.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1244—1246 (англ.)

С помощью спектрофотометрии в видимой и УФ-областях исследовано образование комплексов йода (I) с полистиролом (II) (пленка) и каучуком (р-р в гептане). Показано, что константы равновесия и «молярные» коэфф. поглощения для этих комплексов близки к соответствующим величинам для комплексов йода с низкомолекулярными соединениями, моделирующими эти полимеры. Отмечается, что приблизительно половина **I**, растворенного в **II**, связана в виде комплекса. **II** растворяется в спирт. р-рах $AgClO_4$, причем УФ-спектры р-ров этого полимера указывают на образование комплекса Ag^+ с **II**. А. Праведников

23276. Индукционный период при катионной полимеризации в системе стирол — хлорное олово — бензол. Окамура, Хигасимура (Induction period in the cationic polymerization of styrene — stannic chloride — benzene system. Okamura S., Higashimura T.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 96, 581—583 (англ.)

При полимеризации стирола (**I**) с $SnCl_4$ (**II**) в бензольном р-ре в присутствии реакционной смеси (РС) того же состава, в которой **I** заполимеризован на 90%, индукционный период (ИП) не наблюдается; ИП нет и в том случае, когда РС выдерживается > 15 час. при 5°. Мол. веса полимеров не изменяются при добавлении РС. ИП наблюдается всегда при полимеризации свежеприготовленной РС или если **I** добавляется к смеси бензола и **II**, выдерживаемой > 5 час. при 30°. Сделаны следующие выводы: активные центры (ионы карбония или ионные пары) сохраняются в течение нескольких часов после завершения полимеризации, ИП — это время, необходимое для образования комплекса мономер — катализатор. Т. Гриценко

23277. Полимеризация, сопровождающаяся ориентацией. Шилдкнехт, Данн (Oriented polymerizations. Schildknecht C. E., Dunn P. H.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 96, 597—598 (англ.)

При полимеризации винилизобутилового эфира (I) эфиратом BF_3 при т-рах от —70 до —78° в жидком пропане в присутствии набухшего полимера (П) происходит образование кристаллич. П от поверхности раздела. После добавления BF_3 приведенная вязкость введенного П в течение 10 мин. возрастает. Приведенная вязкость образовавшегося П одинакова во всех его частях независимо от расстояния от поверхности раздела. При микроскопич. исследовании П признаков, указывающих на полимеризацию на поверхности раздела, не обнаружено. Таким же способом получен волокнообразующий П α-метилстирола. Предполагается, что особая ориентация мономерных единиц обусловлена замедлением р-ции роста вследствие диффузионного торможения; в этих условиях переходные состояния или комплексы имеют достаточную продолжительность жизни для ориентации. Кристаллич. полимеры **I** собственной оптич. активностью не обладают. Т. Г.

23278. Полимеризация окиси пропилена при комнатной температуре. Сен-Пьер, Прайс (The room temperature polymerization of propylene oxide. St Pierre Leon E., Price Charles C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3432—3436 (англ.)

Окись пропилена легко полимеризуется в присутствии порошкообразного KOH при комнатной т-ре. Другие основания менее эффективны. С повышением т-ры скорость полимеризации возрастает, при 0° и —78° процесс не идет. Полимер, полученный при комнатной т-ре, имеет мол. в. 3000—5000 и содержит значительное кол-во конечных аллилэфирных и пропенилэфирных групп. Мол. вес полимера не зависит от глубины превращения. Предполагается каталитич. цепной механизм, при котором инициирование происходит у поверхности KOH ионами OH^-, растущая цепь имеет на конце одновалентный отрицательно заряженный

атом O, а обрыв полимерной цепи происходит путем отщепления этим атомом O атома H, находящегося при шестом от конца атоме в цепи. Полимер неустойчив уже при 250° в N_2; толуолсульфокислота каталитически ускоряет распад; среди продуктов распада найдены пропионовый альдегид и диметилдиоксан. При окислительной деструкции возрастают содержание перекисей и кислотность и падает мол. вес. При облучении β-лучами жидкого полимера (20 мин., 1,5 *Мэв*, 0,4 *μа*) мол. вес снижается незначительно; среди газообразных продуктов найдены H_2, CH_4, H_2O, C_3H_6.

Т. Гриценко

23279. **Исследование в области полимеризации α-метилвинилалкиловых эфиров. III. Полимеризация α-метилвинилпропилового и бутилового эфиров. Шостаковский М. Ф., Грачева Е. П.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 6, 1679—1682

С целью изучения реакционной способности α-метилвинилпропилового (I) и α-метилвинилбутилового (II) эфиров исследована ионная полимеризация I и II в присутствии 5% р-ров $FeCl_3$ и BF_3 в диоксане или спирте, а также сополимеризация II с винилбутиловым эфиром (III). Механизм полимеризации I и II под действием $FeCl_3$ и BF_3 можно представить следующим образом. Вначале, за счет катализатора происходит образование протона: $(FeCl_3 \cdot OH)^- + H^+ (BF_3OH)^- + H^+$ действие которого в дальнейшем проявляется в образовании иона карбония, ответственного за ход ионной полимеризации: $CH_3C^+(CH_3)OC_4H_9 + nCH_2C(CH_3)OC_4H_9 \to CH_3C(CH_3)(OC_4H_9)[CH_2C(CH_3)(OC_4H_9)]_{n-1}$. Бóльшую реакционную способность I и II к полимеризации по сравнению с винилалкиловыми эфирами (ВАЭ) (I и II полимеризуются в присутствии $FeCl_3$ и BF_3 при $-15 \div -20°$, в то время как ВАЭ полимеризуются при т-рах их кипения) авторы объясняют различной устойчивостью оксониевых комплексов этих соединений. Сополимеризацию II с III под влиянием 5% р-ра $FeCl_3$ в диоксане ни при 94 и 112°, ни при $-15 \div -17°$ осуществить не удалось. Реакционная способность I и II в радикальных р-циях понижена (полимеризация II в присутствии динитрила 2,2-бисазоизомасляной к-ты при 60° в течение 150 час. не удалась). Полимеризацию I и II осуществляют прибавлением, при интенсивном перемешивании, 3 капель 5% р-ра катализатора (~0,03 *г*) к 0,1—0,2 моля I или II при $-15 \div -17°$. Р-цию продолжают ~ 2—2,5 часа (1—1,5 часа при $-7 \div -8°$). Выход полимера I, полученного в присутствии $FeCl_3$ или BF_3, составлял 95 и 97% соответственно, $n^{20}D$ 1,4599—1,4642, d_4^{20} 0,9426, η_{20} 0,9760, 0,9769 *спуаз*. Выход II составлял 97 и 99% соответственно, $n^{20}D$ 1.4577, 1,4605, d_4^{20} 0,9403, η_{20} 0,9602, 0,9587 *спуаз*. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 23360. С. Виноградова

23280. **Кинетика и механизм реакции в присутствии тонких пленок нелетучих кислот. Полимеризация изобутилена на серной кислоте. Чирков Н. М., Винник М. И.,** Докл. АН СССР, 1955, 105, № 4, 766—769

Изучалась кинетика полимеризации *изо*-C_4H_8 в присутствии конц. H_2SO_4. Во избежание диффузионных помех H_2SO_4 наносилась в виде тонкой пленки на плоский носитель (трубочки из стекла, кварца). Необходимая конц-ия к-ты в пленке катализатора создавалась и поддерживалась путем установления в реакторе равновесной упругости водяного пара для жидкой к-ты той же конц-ии и при той же т-ре. В интервале т-р 48—85° начальные скорости р-ции W и кинетич. кривые описываются эмпирич. ур-нием: $W = Aa^2P^2/(1 + aP)^2$, где P — давление *изо*-C_4H_8. Определены температурные зависимости параметров A и a. При малых давлениях *изо*-C_4H_{10} установлена линейная зависимость $\lg k_1 + 1{,}7H_0 = \mathrm{const}$, где k_1 — бимолекулярная константа, H_0 — функция кислотности. М. Винник

23281. **К вопросу о кинетике взаимодействия озона с резиной. Знаменский Н. Н.,** Ж. физ. химии, 1956, 30, № 5, 1092—1099 (рез. англ.)

Удлинение (Δl) вулканизата на СКБ при постоянной нагрузке в токе O_3 является самоускоряющимся процессом, описывающимся ур-нием: $\Delta l = \omega(\exp k\tau - 1)/k$, где k — константа скорости удлинения, τ — время, ω — скорость удлинения под действием постоянной нагрузки. С увеличением конц-ии O_3 индукционный период и время до разрыва образца уменьшаются, а k увеличивается по квадратичному закону. Между начальным растяжением образца и k существует линейная зависимость. Противоозоностарители ацетонанил- и альдоль-α-нафтиламин уменьшают величину k, что подтверждает гипотезу о пропорциональности k скорости хим. р-ции O_3 с каучуком. И. Туторский

23282. **Электронообменные полимеры. VI. Приготовление водорастворимых и набухающих в воде полимеров. Эзрин, Кассиди** (Electron exchange polymers. VI. Preparation of water — soluble and water — swellable polymers. Ezrin Myer, Cassidy Harold G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2525—2526 (англ.)

Водорастворимый электронообменный полимер получен совместной полимеризацией винилгидрохинона (I) и α-метилстирола (II) в р-ре толуола при 58—90° (инициатор — перекись бензоила (III), соотношение мономеров 1 : 1) с последующим сульфированием совместного полимера конц. H_2SO_4 при 0°—5°. Набухающий в воде полимер получен полимеризацией в суспензии I и II (1 : 1) в присутствии 5% дивинилбензола при 80° (инициатор — III; защитный коллоид — крахмал) с последующим сульфированием конц. H_2SO_4 набухшего в бензоле или толуоле совместного полимера. Оба полимера обладают заметной окислительно-восстановительной способностью. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 1167. А. Праведников

23283. **Кинетика и химизм реакции поликонденсации этилового эфира глицина. Порошин К. Т., Козаренко Т. Д., Хургин Ю. И.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 8, 974—978

Константа скорости мономолекулярной р-ции поликонденсации этилового эфира глицина (I) при 40° в присутствии 2%-ной H_2CO_3 равна $5{,}85 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$. Относительное кол-во образующегося дикетопиперазина (II) через 1,5—2 часа после начала р-ции достигает 40% от твердой части поликонденсата, постепенно уменьшаясь с глубиной поликонденсации до 17—19%. Кол-во этилового эфира диглицилглицина через 5—6 час. после начала р-ции достигает 30%, а затем непрерывно уменьшается за счет того, что скорость образования высокомолекулярных соединений превышает скорость образования эфира трипептида. Первым актом поликонденсации является взаимодействие двух молекул I с образованием эфира димера, молекулы которого взаимодействуют между собой или с молекулами I с образованием линейных пептидов, либо реагируют внутримолекулярно с образованием II. В начале процесса р-ции циклизации и линейной поликонденсации имеют почти одинаковую скорость, но по мере накопления эфира димера I начинает расходоваться с большей скоростью на образование эфиров полиглицина, вследствие чего содержание II в поликонденсате уменьшается. И. Туторский

23284. **Исследование реакции конденсации фурфурилового спирта по времени помутнения. Цурута, Такано** (フルフリルアルコール・水・酸触媒反應系の乳化現象について. 鶴田四郎,高野憲三), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 12, 1008—1012 (япон.)

Конденсация фурфурилового спирта (I) с H_2O в присутствии HCl при конц-иях <4 *М* и т-рах $<60°$ подчиняется ф-ле: $1/t = kc$, где t, c и k — время достижения помутнения, конц-ия к-ты и постоянная. Выше 60° $1/t$ пропорционально C^x, где x — постоянная при 70°, равная 1,12. Энергия активации, вычисленная из величин t, уменьшается с уменьшением конц-ии I. Константа скорости р-ции конденсации в присутствии органич. к-т пропорциональна K^y, где K — константа диссоциации к-ты, y — константа при 70°, равная $\sim$0,8. Предложены соотношения: $t = K_2 S/\alpha$ (S, α и K_2 — растворимость образующегося полимера в реакционной системе, константа скорости и постоянная), $E_t = E_\alpha - E_S$, где E_t, E_α, E_S — энергии активации, полученные из измерений t, α, S.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 19, 13577. Katsuya Inoye.

23285. Исследование полимеризации. X. Цепной эффект. Баллард, Бамфорд (Studies in polymerization. X. «The chain-effect». Ballard D. G. H., Bamford C. H.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A236**, № 1206, 384—396 (англ.)

Исследована полимеризация DL-фенилаланина в присутствии диметиламида полисаркозина (I) в р-ре нитробензола, хлороформа и диметилформамида при 15°. Показано, что скорость полимеризации в присутствии I значительно выше (в 100 раз), чем в присутствии низкомолекулярных оснований (диметиламид саркозина). Высокие скорости р-ции связаны, по мнению авторов, с адсорбцией мономера на цепях I, в результате чего увеличивается число столкновений между молекулами мономера и концевой группой I. Отмечается, что конечный продукт р-ции ингибирует полимеризацию. Аналогичные результаты получены также при полимеризации глицина, саркозина, DL-лейцина и L-аланина в присутствии I. Высказано предположение о том, что исследованная р-ция во многих отношениях сходна с р-циями, катализированными энзимами. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 47190.

А. Праведников

23286. О получении индивидуальных полипептидов. Шрамм, Рестль (Über die Darstellung einheitlicher Polypeptide. Schramm Gerhard, Restle Heinz), Makromolek. Chem., 1954, **13**, № 2-3, 103—116 (нем.; рез. англ.)

Описывается метод получения полипептидов с определенной длиной цепи путем конденсации соответствующих эфиров. Исследована конденсация метилового эфира аланилглицилглицина при различных т-рах и в течение различного времени, без р-рителя и в р-ре. Для сравнения проведены опыты по конденсации тиофенилового эфира аланилглицилглицина в диэтилформамиде. Возникающие в ходе конденсации продукты идентифицировались с помощью хроматографии на бумаге, а их мол. веса определялись спектроскопически на производных динитробензола. При нагревании метилового эфира возникают пептиды с различной длиной цепи. Наиболее высокомолекулярный продукт содержит 42 аминокислотных остатка. Наряду с этим происходит деструкция, при которой от пептидной цепи отщепляются дикетопиперазины. Этот процесс особенно сильно проявляется при длительной конденсации. Конденсация в р-ре, а также замена метилового эфира тиофениловым не устраняет процесса деструкции. Для препаративного приготовления индивидуальных полипептидов оптимальным является процесс конденсации в течение 1,5 часа при т-ре 110°. При этом $\sim$ 60% эфира практически без побочных продуктов переходит в 6 полипептидов, содержащих от 6 до 21 аминокислотных остатков. Метод дает возможность легко получить полипептиды в кол-ве 10 *мг* и более.

Э. Казбеков

23287. Омыление нитрильных групп в высокомолекулярном соединении. Захаров Н. Д., Павлов С. А., Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1956, вып. 6, 64—69

Изучалась возможность омыления бутадиен-нитрильных сополимеров до стадии амида. Омыление СКН-40 (частично омыленного до карбоксильных групп) в присутствии H_2O_2 в щел. среде при 40—70° с последующим превращением амидных групп в аминные путем обработки гипобромитом приводит к некоторому увеличению набухания в 0,1 н. HCl. При омылении водой в автоклаве при 180° после обработки гипобромитом степень набухания в 0,1 н. HCl значительно увеличивается. Содержание аминного N достигает 13% от общего N.

И. Туторский

23288. Кислотный гидролиз сополимеров на основе акрилонитрила. Кудрявцев Г. И., Жаркова М. А., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 7, 1103—1108

Изучалось омыление сополимеров акрилонитрила (I) со стиролом, винилиденхлоридом, винилхлоридом, метилакрилатом или метилметакрилатом (молярное отношение мономеров 1 : 1) 0,4 *М* HCl в водно-ацетоновом р-ре при 30—50° (по выделению NH_3). По скорости омыления сополимеры располагаются в ряд: I + + стирол > I + винилхлорид > I + метилметакрилат > > I + винилиденхлорид > I + метилакрилат, однако резкого различия в скоростях омыления и энергиях активации не наблюдается, что объясняется слабым проявлением индукционного влияния соседних заместителей за счет нерегулярного строения макромолекул.

И. Туторский

23289. О существовании гидратов определенного состава в растворах NaOH различной концентрации и их влиянии на образование ксантогенатов целлюлозы. Бартунек (Zur Frage der Existenz definierter Hydrate in Natronlaugen verschiedener Konzentration und deren Einfluß auf die Bildung von Cellulosexanthat. Bartunek Richard), Holzforschung, 1956, **10**, № 2, 46—48 (нем.; рез. англ.)

Ответ на возражения Хесса (РЖХим, 1956, 51028) против существования гидратов в р-рах NaOH. Гидраты существуют в р-рах других электролитов (напр. HNO_3, LiCl, LiBr); принципиальных возражений против их существования в р-рах NaOH также нет. Положение точки перегиба на кривой поглощения CS_2 в зависимости от конц-ии NaOH в системе $NaOH—H_2O—CS_2$ при 23—24% NaOH не зависит от т-ры, времени р-ции и скорости диффузии. Наличие резко выраженной точки перегиба обусловлено не образованием побочных гигроскопич. продуктов, а существованием гидрата.

И. Туторский

23290. Метанолиз и гидролиз хлопковой целлюлозы. III. Нелсон, Сигал, Марес, Крили (Methanolysis and hydrolysis of cotton cellulose. III. Nelson Mary L., Segal Leon, Mares Trinidad, Creely Joseph J.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 94, 29—36 (англ.; рез. франц., нем.)

Целлюлоза III (I), т. е. декристаллизованная хлопковая целлюлоза, полученная путем обработки хлопкового волокна безводн. этиламином с последующим удалением амина холодным гексаном (РЖХим, 1955, 39574), подвергалась гидролизу 2,5 н. и 6 н. HCl при 80 и 100° и метанолизу при 65° (начальная конц-ия HCl в CH_3OH 2,35 н.). Методом рентгеновской спектроскопии показано, что кипячение в H_2O вызывает рекристаллизацию и переход в целлюлозу I (II) (природная хлопковая целлюлоза). При гидролизе 2,5 н. HCl при 100° часть I сохраняется. При метанолизе образуется продукт с высокой степенью кристалличности, содержащей главным образом I. Кипячение гидроцеллюлозы, полученной из I путем нагревания с 6 н. HCl, содержащей наряду с I также II, в 95%-ном

C_2H_5OH, моноэтаноламине или 1%-ном р-ре NaOH, не вызывает структурных изменений материала. При сольволизе происходит разрыв эфирных связей между звеньями ангидроглюкозы в аморфной области, превращение I в II под влиянием затравочных кристаллов II и рекристаллизация аморфных областей в решетку I или II. Присутствие H_2O облегчает изменение структуры решетки. При метанолизе и гидролизе происходит одинаковое снижение степени полимеризации (вискозиметрически в медноаммиачном р-ре), что противоречит литературным данным (Reeves R. E., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4773) и не согласуется с представлениями о том, что при метанолизе рекристаллизация происходит в меньшей степени, чем при гидролизе, вследствие чего в первом случае должно наблюдаться большее снижение степени полимеризации. И. Туторский

23291. **Гидролиз целлюлозы в фосфорной кислоте. Иммергут, Ронбю, Марк** (Hydrolysis of cellulose in phosphoric acid. Immergut Edmund, Ranby Bengt Gustav, Mark Herman), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 308—322 (англ.; рез. итал., нем., франц.)

Исследована гидролитич. деградация целлюлозы с начальной степенью полимеризации 100—3000 под действием H_3PO_4 путем измерения среднечастичного мол. веса в динамич. осмометре, допускающем быстрое измерение мол. веса в ходе р-ции. Из резюме автора

23292. **Изучение деструктированной камышовой целлюлозы. Аспиналл, Фордайс** (Studies on degraded esparto cellulose. Aspinall G. O., Fordyce W. B.), J. Chem. Soc., 1956, March, 683—687 (англ.)

При обработке целлюлозных волокон из камыша *Stipa tenacissima* разб. H_2SO_4 получена деструктированная целлюлоза в колл. состоянии (I), способная к пептизации, причем средняя длина цепи, определенная двумя способами — метилированием концевых групп и перйодатным окислением — в этом случае составляет 77±3 глюкозных остатка. При определении хим. проницаемости исходной целлюлозы (II), I и нерастворимой части I, называемой гидратцеллюлозой (III), методами гидролитич. окисления $FeCl_3$ соляной к-той и сорбцией паров воды показано, что I обладает меньшей, а III большей проницаемостью, чем II. Предполагается, что уменьшение хим. проницаемости I по сравнению с II связано с повышением степени кристалличности I в процессе ее приготовления. Н. Платэ

23293. **Об изменчивости крахмала под влиянием целлюлозы, в частности хлопковой. Ульман, Вендт** (Über die Veränderlichkeit der Stärke unter der Einwirkung von Zellulose, speziell Baumwolle, Ulmann M., Wendt B.), Kolloid-Z. 1956, 148, № 3, 157—168 (нем.)

Для изучения адсорбируемости различных компонентов р-ров крахмала на целлюлозе (I) применен хроматографич. анализ, осуществляемый при помощи разделенного на кислую и основную части столба Al_2O_3 и окрашивания йодом (РЖХим, 1955, 29079). Показано, что применение хлопковой I и других материалов из I для разделения амилозы (II) и амилопектина (III) нецелесообразно, так как I адсорбирует из разб. р-ров крахмала не только II, но и небольшие кол-ва III; кроме того, как II, так и III претерпевают под влиянием I сильные изменения; и хотя типичная окрашиваемость йодом (II — в синий цвет, III — в фиолетовый) при этом сохраняется, адсорбируемость продуктов распада на Al_2O_3 оказывается иной: нативная II проходит через кислую область столба Al_2O_3 и закрепляется на основной, а измененная действием I адсорбируется в кислой части столба; нативный III адсорбируется и в кислой и в основной частях, а измененный проходит через кислую и адсорбируется на основной части. Наряду с характеризуемой этими явлениями начальной стадией процесса распада крахмала имеет место и последующая: некоторая часть крахмала так сильно изменяется, что дает с йодом фиолетово-красное окрашивание. Разрушающее действие на крахмал несколько меньше, чем хлопковая I, оказывает бумажный порошок. А. Гликман

23294. **Физико-химическое изучение декстрана. Сообщение III. Деструкция высокомолекулярных декстранов кислотой, ультрафиолетовым облучением и посредством ультразвука. Берг, Бейер** (Physikochemische Studien an Dextran. III. Mitteilung. Abbau hochmolekularen Dextrans durch Säure, UV-Strahlung und Ultraschall. Berg H., Beyer W.), Pharmazie, 1956, 11, № 7, 462—470 (нем.)

Изучалась деструкция высокомолекулярного декстрана посредством 0,025—0,2 н. HCl или 0,02 н. H_2SO_4 при 70—90° в 1—8%-ном р-ре при облучении 1—3%-ных водн. р-ров УФ-светом или при воздействии ультразвука 800 *кгц* на 0,5—3%-ный р-р. При кислотной деструкции 4%-ного р-ра получается неоднородный продукт (выделено 5 фракций [η] 1—0,15, из которых только одна пригодна для клинич. целей). Кислотная деструкция идет по механизму образования промежуточных соединений, в то время как под действием ультразвука или УФ-облучения происходит непосредственный разрыв кислородных мостиков. Для трех р-ций предложено общее кинетич. решение при условии, что происходит разрыв связей 1—4 и 1—6. Выражение для числа молей (n) связей, подвергшихся разрыву за время t, имеет вид: $n = n_{1-4}\exp(-kt) + n_{1-6}\exp(-k't)$, где k и k' — константы скорости первого порядка. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 8288. И. Туторский

23295. **К вопросу об изучении строения постонала N. D. Жамине** (Contribution à l'étude de la constitution du postonal N. D. Jaminet Fr.) J. pharmac. Belgique, 1955, 10, № 11—12, 361—368 (франц.; рез. флам.)

Высказанное в предыдущей статье (РЖХим, 1955, 40454) предположение о том, что постонал (I) принадлежит к классу полиэтиленгликолей и представляет собой смесь полиэтиленгликоля 400, карбовокса 4000 (II) и карбовокса 6000, подтверждено путем изучения ацетильных производных I и карбовокса и их спектров поглощения в ИК-области. После ацетилирования I избытком $(CH_3CO)_2O$ разрушения избытка последнего водой и разбавления р-ра водн. р-ры наносили на хроматографич. бумагу и проявляли смесью $н = C_4H_9OH + CH_3COOH + H_2O$ (4 : 1 : 5). Ацетилированный I дает 4 пятна; значения P_f выше, чем при хроматографировании неацетилированных продуктов, что указывает на наличие в I в-в с OH-группами, свойства которых модифицируются в результате ацетилирования. Спектрометрией в ИК-области, с использованием суспензий I в парафине подтверждено наличие OH-групп (четко выраженный максимум в области 3400 $см^{-1}$). Сравнением спектров поглощения в ИК-области I и II доказано, что основным компонентом I является II. Т. Леви

23296. **Полимеры акролеина. Сообщение III. Получение оксимов и количественное определение альдегидных групп. Шульц, Фаут, Керн** (Polymere Acroleine. III. Mitteilung. Oximierung und quantitative Bestimmung der Aldehydgruppen. Schulz Rolf C., Fauth Heinrich, Kern Werner), Makromolek. Chem., 1956, 20, № 2, 161—167 (нем.; рез. англ.)

При р-ции полиакролеинов (I) с NH_2OH в водн. суспензии в присутствии избытка щелочи при 20—50°

образуются полимерные оксимы, растворимые в разб. NaOH в пиридине и нерастворимые в H_2O, водн. р-ре соды и слабых к-тах. Применение хлоргидрата гидроксиламина позволяет количественно определять альдегидные группы в I путем титрования выделяющейся HCl. Указанным методом, а также по содержанию N в получающихся оксимах найдено, что дисакрил или I, полученный с окислительно-восстановительной системой $H_2O_2 + Fe^{2+}$, содержат 65—70%, а I, полученные с BF_3 или K_2CO_3,— около 20% альдегидных групп. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 1160.

И. Туторский

23297. Значение химически связанного азота в промышленных фенолформальдегидных смолах. Амар, Жакке (Importance de l'azote chimiquement lie dans les phenoplastes industriels. Hamard Pierre, Jacque Leon), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 110—119 (франц.; рез. англ., нем., итал.)

Исследовано влияние гексаметилентетралина (I) на смолы типа новолака, полученные при кислой конденсации. Содержание химически связанного N растет при увеличении добавок I, достигая предела (7% связанного N от веса смолы) при содержании I в смоле, равном ~ 40% от веса смолы, и затем не зависит от кол-ва I. Формованные промышленные продукты содержат 2% (и более) химически связанного N, что соответствует содержанию в чистой смоле ~4% N.

Резюме авторов

23298. О механизме образования и превращения кремнийорганических полимеров. Андрианов К. А. (On the mechanism of formation and conversion of silicon-organic polymers. Andrianov K. A.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 909—919 (англ.; рез. итал., нем., франц.)

Обзор работ автора. См. РЖХим, 1956, 32706.

Р. Милютинская

23299. Дисульфидные полимеры DL-α-липоевой кислоты. Томас, Рид (Disulfide polymers of DL-α lipoic acid. Thomas Richard C., Reed Lester J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6148—6149 (англ.)

Исследован дисульфидный полимер линейной структуры, полученный при термич. полимеризации DL-α-липоидной к-ты (I). Кристаллич. I расплавляют при 65° и выдерживают при т-ре в течение 15 мин. После экстракции C_6H_6 и отмывки следов непрореагировавшей к-ты в реакционной смеси остается бесцветный полимер (II), который отделяют и высушивают в вакууме. Полученный II способен к деполимеризации при нагревании с образованием вновь I. Скорость деполяризации значительно увеличивается при прибавлении щелочи. Найдено, что при pH 12 и ~20° II превращается в I через 5 мин. с выходом 70—80% и через 30 мин с выходом 90%. DL-6,8-дитиолоктановая к-та ускоряет деполимеризацию II, а Na-соль 4-хлормеркурибензойной к-ты ингибирует деполимеризацию.

С. Якушкина

23300. Превращения изобутилена в присутствии четыреххлористого циркония. Исагулянц В. И., Бонкой Ион, Докл. АН АрмССР, 1956, **22**, № 3, 105—110 (рез. арм.)

Изучалась полимеризация изобутилена (I) в присутствии $ZrCl_4$ при ~ 20° в жидкой фазе и при повышенных т-ре и давлении. В результате полимеризации при ~ 20° в жидкой фазе получают ненасыщ. полимеры с мол. весом от 638 (в присутствии 0,2% $ZrCl_4$) до 1336 (в присутствии 2% $ZrCl_4$). Установлено, что практически полного превращения I в ненасыщ. полимеры низкого мол. веса можно достичь проведением р-ции под давлением (< 85 *ат*) при ~ 180° и незначительном расходе катализатора (< 1%); катализатор может быть использован трехкратно без заметного падения выхода полимеров. 80—85% продуктов полимеризации выкипает в пределах 40—180°; эта фракция состоит, главным образом, из димеров I и содержит 2,4,4-триметилпентен-1, 2,4,4-триметилпентен-2, 2,3,4-триметилпентен-1, 2,5-диметилгексен-2, 2,5-диметилгексен-3. Образование насыщ. углеводородов наблюдается только при применении больших кол-в $ZrCl_4$. Фракция, кипящая > 180°, не содержит ароматич. углеводородов. $ZrCl_4$, в отличие от $AlCl_3$, не вызывает р-ции дегидрогидрополимеризации.

Г. Колесников

23301. Полимеризация бутадиена в положении 1,2 и изопрена в положении 3,4. Вильке (1,2-bzw. 3,4-Polymerisation von Butadien und Isopren. Wilke G.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 8, 306—307 (нем.)

Кратко описана полимеризация бутадиена (I) и изопрена под действием катализатора, полученного смешиванием эфира титановой к-ты и триалкилалюминия, приводящая при ~ 20° к образованию только полибутадиена-1,2 и полиизопрена-3,4 (в полимере, полученном при 50°, удалось доказать наличие незначительного кол-ва 1,4-бутадиеновых групп). Полимеризацию осуществляют пропусканием чистого I в р-р катализатора, напр., в пентане.

С. Виноградова

23302. Изучение химического строения автополимеров дивинила. Якубчик А. И., Спасскова А. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 6, 1629—1635

Методом озонолиза исследовано хим. строение губчатого полимера дивинила (I). В продуктах озонолиза I были обнаружены янтарный альдегид, янтарная к-та, HCOOH, HCHO и в виде метиловых эфиров — янтарная, бутантрикарбоновая-1,2,4, гексантетракарбоновая-1, *x*, *y*, 6 к-ты. Содержание звеньев с внешними двойными связями в I составляет 22,8%. I, аналогично каучукоподобному полимеру дивинила (II), построен из звеньев с внешними и внутренними двойными связями. 56,0% молекул дивинила (III) в I соединены в положении — 1,4—1,4—; 21,4% составляют участки из звеньев: —1,4—1,2—1,4—; 6,1% приходится на звенья: $—1,4—(1,2)_2—1,4$. Автополимер III (IV) получают медленной полимеризацией III в запаянных ампулах в атмосфере N_2 на свету при 15—20°. Из 60 *г* IV отгоняют при 40°/15—20 *мм* 5,9 *г* димера дивинила, выход 9,8%, т. кип. 65—66°/100 *мм*, $n^{20}D$ 1,4650, d_4^{20} 0,8312. Экстрагированием IV $CHCl_3$ после удаления димера получают II, выход 6,4%. Остаток — белое, крошащееся, нерастворимое в обычных органич. р-рителях, в-во представляет собой I. Озонирование I проводят в этилацетате при —30° озонированным кислородом, содержащим 5—6% озона, при постоянной конц-ии озона.

С. Виноградова

23303. Ненасыщенные сложные эфиры поливинилового спирта. Сивелл (Unsaturated esters of polyvinyl alcohol. Seavell A. J.), J. Oil and Colour Chemists'Assoc., 1956, **39**, № 2, 99—113 (англ.)

Исследована этерификация поливинилового спирта (I) (мол. вес I ~ 18000) к-тами льняного масла (II) (состав II: 51,3% линоленовой, 15,3% линолевой, 15,8% олеиновой, 17,6% насыщ. к-т) в феноле (III), а также термич. полимеризация продукта р-ции I с II. I растворяют в 10-кратном (по весу) кол-ве III при 160° и постепенно, при перемешивании, к р-ру добавляют II, повышая т-ру в течение 1 часа до 190°. При 210—240° отгоняют III и выдерживают остаток 30 мин. при 240°; общая продолжительность р-ции 2,5—3,5 часа. Показано, что избыток II вплоть до 50% не оказывает существенного влияния на течение р-ции и выход продукта р-ции (IV), равный 50—55%. IV разделяют на 2 фракции: нерастворимую в CH_3OH и растворимую в нем. Из нерастворимой фракции повторной обработкой CH_3OH получают фракцию A

(сложный эфир I (V)) и фракцию D. Фракцию, растворимую в CH_3OH, после удаления CH_3OH и растворения в эфире, обработкой 0,5 н. водн. щелочью разделяют на фракцию B, растворимую в эфире и представляющую собой смесь 1 ч. мономерных сложных эфиров CH_3OH и III с 3 ч. полимерных сложных эфиров, и фракцию C — нерастворимые в эфире мыла (из непрореагировавших жирных к-т). Из 300 *г* IV получают фракции с выходами: A — 48,2%, B — 8,7%, C — 37,9%, D 5,2%. Для всех фракций были определены кислотные, гидроксильные, йодные числа, коэфф. омыления, содержание мономеров и проведено спектроскопич. исследование. Показано, что при взаимодействии I с II никакой потери ненасыщенности II или преимущественной этерификации жирных к-т II не происходит. 50—60% OH-групп вступает в этерификацию. Непрореагировавшие OH-группы могут образовывать внутренние или внешние простые эфирные связи или оставаться неизмененными. Термич. полимеризация IV была осуществлена нагреванием 30 мин. при 290°. Состав (по фракциям) после р-ции был следующий: A — 27,3%, B 12,3%, C — 60,4%. К-ты фракции C, выделенные после полимеризации IV, отличаются от к-т фракции C исходного IV. ~30% фракции C предсталяют собой полимер. Высказано предположение, что термич. полимеризация IV сопровождается потерей общей ненасыщенности за счет образования комплекса «к-та-сложный эфир». Предполагается, что парафиновая цепь I при нагревании частично превращается в полиеновую. Образование комплекса «к-та-сложный эфир» возможно за счет пиролиза некоторых ацильных групп с одновременным образованием связей между свободными жирными к-тами и ацильными группами сложного эфира I. Это приводит к значительному уменьшению кол-ва V, нерастворимого в CH_3OH благодаря возникновению полярных центров. Никакой потери ненасыщенности или же полимеризации остающегося V не происходит. С. Виноградова

23304. Полимерная перекись метакрилонитрила. Страус, Дайер (The polymeric peroxide of methacrylonitrile. Strause Sterling F., Dyer Elizabeth), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 136—139 (англ.)

Синтезирована и исследована полимерная перекись метакрилонитрила (I). I получают пропусканием тока сухого O_2 (свободного от CO_2) при перемешивании через метакрилонитрил (II) при 45—50°. Максим. содержание перекисного кислорода в I составляет 26,7%. Выход I зависит от продолжительности р-ции и природы инициатора. Перечисляются инициатор р-ции, продолжительность р-ции в час., выход I в %, содержание перекисного кислорода в вес. %, мол. вес I, т. разл. I со взрывом: диацетил + ультрафиолет (УФ), 29,5, 14,8, 15,8, 810; 140—150; УФ, 16,5, 14,8, 20,2, —, —; УФ, 68, 21,3, 21,3, 1400, 162; УФ, 74, 26,3, 21,0, 1760, —; динитрил α, α′-азоизомасляной к-ты, 37,5, 6,9, 26,6, высокий, —; без инициатора, 48, 2,7, 26,7, высокий, 165; без инициатора, 120, 10,2, 26,7, высокий, —. При проведении р-ции в темноте образования полиметакрилонитрила (III) не наблюдалось; при облучении УФ было получено небольшое кол-во III. Вероятно, полимеризация II инициируется I. В процессе образования I наблюдалось выделение CH_2O, нитрилапировиноградной к-ты (IV), CO_2, CO; CO_2 и CO, по-видимому, получаются в результате окисления CH_2O, а CH_2O и IV — за счет разложения I, особенно при действии УФ, ускоряющего это разложение. При образовании I CN-группа не претерпевает изменений. Найденное содержание перекисного кислорода хорошо согласуется с колич. выходом карбонильных соединений, полученных при термич. разложении I. Перекисдные связи в I восстанавливаются йодидом значительно легче, чем в полимерных перекисях стирола, α-метилстирола и индена. Исследование I в качестве инициатора блочной полимеризации показало, что она разлагается по свободно-радикальному механизму; УФ сильно ускоряет это разложение. I, быстро нагретая выше 165°, разлагается со взрывом. Основными продуктами термич. разложения I являются CH_2O, IV, а также небольшие кол-ва пировиноградного альдегида (V) и оксиацетона (VI). Колич. термич. разложение I, осуществленное нанесением по каплям р-ра I в $CHCl_3$ на стеклянную поверхность при 300° в N_2, показало, что ~ 92% I разлагается до CH_2O и IV. Было исследовано термич. разложение I в различных р-рителях. Перечисляются р-ритель, т-ра р-ции в °C, продолжительность р-ции в час, выход CH_2O в %, выход VI в %: $CHCl_3$, 55, 35, 18,5, нет; $BrCH_2CH_2Br$, 75, 35, 33,4, нет; $BrCH_2CH_2Br$, 130, 2, 29,7, 11,5; CH_3COOH, 100, 24, 60,1, 4,5; CH_3OH, 65, 7, 17,7, 15,5; CH_3OH, 65, 16, 28,2, 14,8. Скорость разложения I возрастает с повышением т-ры. Основными продуктами разложения I в спиртах являются HCN, CH_2O, ацетат спирта, продукты окисления спирта и небольшие кол-ва V и циангидрина оксиацетона (VII). Большую термич. стабильность I по сравнению с термич. стабильностью полимерной перекиси акрилонитрила можно, по-видимому, объяснить наличием в I третичного атома углерода. VII получают обработкой водн. р-ра бисульфитного соединения VI водн. р-ром KCN, выход 20%, т. кип. 130°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,4391. Бензоат VI синтезируют из VII и C_6H_5COCl, т. кип. 101—102°/2 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 189—190,3°. Акрилонитрил в присутствии 0,2% I и УФ при 30—35° за 2 часа полимеризуется на 31%; в отсутствие УФ — только на 1,3% при 50°. Стирол в присутствии 0,2% I полимеризуется при 80° за 30 час. на 42%. С. В.

23305. Из области высокомолекулярных соединений. XCIII. О свойствах полиэфиров тетраметиленгликоля и бутандиола-1,3. XCIV. О полиэфирах триметилен- и пентаметиленгликолей. XCV. О полиэфирах тиодивалериановой кислоты. Коршак В. В., Виноградова С. В., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 539—544, 544—548; № 3, 732—735

XCIII. С целью изучения влияния строения исходных компонентов на свойства полиэфиров (ПЭ) синтезированы и исследованы ПЭ тетраметиленгликоля (I) и бутандиола-1,3 (II). Перечисляются исходные гликоль и к-та, т-ра плавления ПЭ в °C, для ПЭ из I т-ры перехода в текучее и вязкожидкое состояние в °C при нагрузке на образец в 1 *кг/см²*, р-римость ПЭ в спирте в *г/л*, мол. вес. ПЭ: I, щавелевая к-та (III), 103; —; —; I, 55; 2060; I, III, 103; 102; 94; —; 5040; I, малоновая к-та (IV), —24; —; —; 4,62; 2570; I, IV, —22; —; —; —; 4620; I, янтарная к-та (V), 113; —; —; 1,75; 3730; I, глутаровая к-та (VI), 36; 40; 38, 5,55; 3630; I, адипиновая к-та (VII), 58; 61; 60; —; 2850; I, VII, 57; —; —; 3,55; 3920; I, пимелиновая к-та (VIII), 38; 43; 42; 7,27; 3530; I, азелаиновая к-та (IX), 49; 51; 43; 4,62; 3120; I, себациновая к-та (X), 64; —; —; —; 3780; I, X, 65; 69; 68; 1,63; 4130; II, III, —4; 34,9; 1220; II, III, —6; —; 1100; II, IV, —20; —; 1100; II, IV, —20; 28,9; 1250; II, V, —15; 24; 1480; II, VI, —32; 77,25; 640; II, VI, —36; —; 2000; II, VII, —36; —; 1500; II, VIII, —43; —; 1200; II, IX, —52: —; 1200; II, X, —44; 69,3; 1700; II, декаметилендикарбоновая к-та (XI), —12; —; —. ПЭ из I и дикарбоновых к-т с четным числом атомов C в молекуле плавится выше ПЭ из I и дикарбоновых к-т с нечетным числом атомов C в молекуле. Переход из вязкожидкого в текучее состояние у ПЭ из I происходит в небольшом температурном интервале, что указывает на кристалличность ПЭ из I. Наибольшей растворимостью в спирте обладают ПЭ из I

и дикарбоновых к-т с нечетным числом атомов С в молекуле. ПЭ из I растворимы значительно лучше в C_6H_6, чем в спирте. На примере ПЭ из II показано, что введение боковой метильной группы в молекулу ПЭ резко снижает его т-ру плавления по сравнению с ПЭ из тетраметиленгликоля. Зигзагообразный характер кривой изменения т-р плавления ПЭ в зависимости от числа атомов С в дикарбоновой к-те у ПЭ из II нарушается, сохраняясь лишь для ПЭ из **II** и **III**, **IV** и **V**. Начиная с **V**, у ПЭ из **II**, наблюдается уменьшение т-р плавления ПЭ вплоть до ПЭ из **II** и **IX**. ПЭ из **II** плавятся ниже соответствующих ПЭ из пропиленгликоля. ПЭ из **II** растворимы в спирте лучше, чем ПЭ из **I**. На примере полиэтиленсебацината, политетраметиленоксалата, политетраметиленмалоната показано, что т-ры плавления ПЭ различного мол. веса незначительно различаются между собой.

XCIV. С целью выяснения влияния на свойства ПЭ числа CH_2-групп в молекуле гликоля синтезированы и исследованы ПЭ из три-(**XII**) и пента-(**XIII**) метиленгликолей. Перечисляются исходные гликоль и к-та, т-ра плавления ПЭ в °С при нагрузке на образец 1 *кг/см*², р-римость ПЭ в спирте в *г/л*, мол. вес ПЭ: **XII**, **III**, 66; —; —; 7,5; 4650; **XII**, **IV**, —25; —; —; 5,1; 900; **XII**, **V**, 43; —; —; 4,2; 1800; **XII**, **VI**, 35; —; —; 7,33; 1850; **XII**, **VII**, 36; 41; 39; 20,5; 1100; **XII**, **VII**, 36; —; —; 7,25; 3240; **XII**, **VIII**, 41; 44; 43, 22,5; 1720; **XII**, пробковая к-та (**XIV**), 44; —; —; —; 2990; **XII**, **IX**, 47; 55; 53; 27,5; 2240; **XII**, **X**, 49; 56; 54; 24,8; 2150; **XII**, **XI**, 64; 68; 66; —; 4400; **XIII**, **III**, 49; —; —; 4,1; 5530; **XIII**, **IV**, —26; —; —; 4,6; 1690; **XIII**, **V**, 32; —; —; 5,3; 3590; **XIII**, **VI**, 22; —; —; 12,05; 2740; **XIII**, **VII**, 37; —; —; 15,8; 1880; **XIII**, **VII**, 36; 42,5; 40; —; 2380; **XIII**; **VIII**, 39; —; —; 9,4; 1960; **XIII**, **VIII**, 39; 41,5; 39; —; 2450; **XIII**, **XIV**, 43; —; —; —; 1560; **XIII**, **IX**, 46; —; —; 6,2; 3290; **XIII**, **IX**, 46; 49,5; 47,5; —; 3100; **XIII**, **X**, 53; —; —; 4,1; 2920; **XIII**, **X**, 53; 55; 54; —; 2990; **XIII**, **XI**, 58, 60; 59; —; 2380. Зигзагообразный характер кривой изменения т-р плавления ПЭ в зависимости от числа атомов С в молекуле дикарбоновой к-ты, характерный для ПЭ из четночленных полиметиленгликолей, для ПЭ из **XII** и **XIII** сохраняется лишь для ПЭ, полученных из **III**—**VI**. Начиная с ПЭ из **VI**, наблюдается плавное увеличение т-р плавления ПЭ по мере роста числа CH_2-групп в молекуле дикарбоновой к-ты. Наименьшими т-рами плавления в ряду ПЭ из четночленных дикарбоновых к-т обладают ПЭ из **VII** (36°). Более высокая т-ра плавления политриметиленоксалата по сравнению с полипентаметиленоксалатом объясняется большей конц-ией полярных СО-групп у ПЭ из **XII**. Интервал между т-рами текучести и перехода в вязкожидкое состояние у ПЭ из **XII** и **XIII** составляет всего лишь 1—2°, что указывает на значительную кристалличность этих ПЭ. Зигзагообразного характера изменения растворимости в спирте у ПЭ из **XII** в зависимости от числа CH_2-групп в к-те не наблюдается; наибольшей растворимостью обладает политриметиленазелаинат. Показано, что растворимость ПЭ из **XII** в спирте уменьшается почти пропорционально увеличению мол. веса ПЭ. В бензоле ПЭ из **XIII** растворимы значительно лучше, чем в спирте.

XCV. С целью изучения влияния строения исходных компонентов на свойства ПЭ синтезированы и исследованы ПЭ тиодивалериановой к-ты (**XV**) с **I**, **XII**, **XIII** и $HO(CH_2)_nOH$, где $n = 2$ (**XVI**), 6 (**XVII**), 10 (**XVIII**), 20 (**XIX**), с диэтиленгликолем (**XX**), триэтиленгликолем (**XXI**), пропиленгликолем (**XXII**) и **II**. Перечисляются гликоль, из которого получен ПЭ, т. пл. ПЭ в °С, т-ры текучести и перехода в вязко-жидкое состояние в °С, растворимость ПЭ в спирте в *г/л*, мол. вес ПЭ: **XV**, —38 ÷ —34; —; —; 6,2; 3530; **XII**, —39 ÷ —36; —; —; 6,3; 2760; **I**, 37—38; 42,5; 39; 10,0; 4720; **XIII**, 40—42; 44; 43; 11,35; 2580; **XVII**, 44—46; 46; 44; 4,65; 6603; **XVIII**, 54—57; 60,5; 59; 3,3; 5200; **XIX**, 76—79; 85,5; 83; 0,93; 3560; **XX**, —39 ÷ —35; —; —; 7,95; 1960; **XXI**, —42 ÷ —37; —; —; 11.05; 1600; **XXII**, —39 ÷ —34; —; —; 15,7; 1970; **II**, —41 —36; —; —; 14,9; 2250. Введение в молекулу дикарбоновой к-ты сульфидной связи приводит к понижению т-р плавления, перехода в вязкожидкое и текучее состояние получаемых из нее ПЭ по сравнению с соответствующими ПЭ из **IX** и **X**. Т-ры плавления ПЭ из **XV** плавно возрастают по мере роста метиленовой цепочки в **I**, **XII**, **XIII** и **XVI**—**XIX**. Зигзагообразного характера изменения т-р плавления ПЭ в зависимости от числа атомов С в гликоле, типичного для ПЭ из других дикарбоновых к-т, напр., из **X**, у ПЭ из **XV** не наблюдается, т. е. действие «фактора четности» уничтожается. Это, а также понижение т-р плавления и переходов у ПЭ из **XV** по сравнению с ПЭ из **IX** и **X**, объясняется наличием в ПЭ из **XV** связи —S—, способствующей увеличению гибкости полимерной цепи за счет свободного вращения метиленовых групп относительно этой связи. Небольшой температурный интервал между т-рами текучести и перехода в вязкожидкое состояние у ПЭ из **XV** и **I**, **XIII**, **XVII**—**XIX**, составляющий 1—3,5°, позволяет считать данные ПЭ кристаллическими. Сообщение 92 см. РЖХим, 1957, 15610. С. Виноградова

23306. Из области высокомолекулярных соединений. XCVI. Синтез и полимеризация 4-винилдифенилэтана. Колесников Г. С., Коршак В. В., Кулюлин И. П., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 735—739

С целью изучения влияния на свойства полимера β-фенилэтильного радикала, введенного в стирол в пара-положение, синтезирован 4-винилдифенилэтан (**I**) и исследована его полимеризация и сополимеризация со стиролом (**II**) и метилметакрилатом (**III**). **I** синтезируют по схеме: дифенилэтан (**IV**) → 4-бромдифенилэтан (**V**) 4-(β-оксиэтил)-дифенилэтан (**VI**) → **I**. 485 *г* **IV**, 10 *г* железных опилок нагревают до 55° и при перемешивании прибавляют в течение 2 час. (30 мин. при 55° и 1,5 часа при 40°) 421 *г* сухого Br_2, после чего реакционную смесь нагревают 1,5 часа на кипящей водяной бане и оставляют на 12 час. После обработки получают **V**, выход 36,5—38%, т. кип. 145—147°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5942, d_{20}^{20} 1,2827. Строение **V** доказано окислением в бензойную (**VII**) и *n*-бромбензойную к-ты. **VI** синтезируют действием окиси этилена на магнийорганич. соединение, полученное обычным путем из **V**, выход 44—49%, т. пл. 62,5—63,5° (из бзл.). Строение **VI** доказано окислением в смесь **VII** и терефталевой к-т. Кипячением смеси 4 *г* **VI**, 9 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 0,9 *г* CH_3COONa получают эфир **VI** и CH_3COOH, выход 64%, т. кип. 138—140°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,547, d_{20}^{20} 1,0661. К суспензии 1,5 *г* **VI** в 20 *мл* 20—30% NaOH добавляют постепенно C_6H_5COCl, выход эфира **VI** и **VII** 73%, т. пл. 91,5—92,5° (из сп.). **I** получают нагреванием 10,2 *г* **VI**, 3,2 *г* KOH и небольшого кол-ва гидрохинона до 220—222° при 6 *мм*, выход неочищ. **I** 85%, т. кип. 129—131°/4 *мм*, т. пл. 29,3—29,7° (из сп.). 4-(α, β-Дибромэтил)-дифенилэтан синтезируют обработкой р-ра 1—2 *г* **I** в $CHCl_3$ 0,1 н. Br_2 лед. CH_3COOH, т. пл. 64,5—65,5° (из сп.). Полимеризацию **I** и сополимеризацию **I** с **II** и **III** осуществляют нагреванием в эвакуированных запаянных ампулах в присутствии 0,3% (от веса мономеров) перекиси бензоила. Т-ра р-ции при полимеризации **I** и его сополимеризации с **III** повышалась с 60 до 129° в течение 90 час.; при сополимеризации **I** со **II** — с 60 до 129° в течение 88 час. Перечисляется состав исходной смеси мономеров в мол.% (**I**, **III**, **II**), т-ра перехода в вязко-жидкое состояние, уд. вязкость р-ра 0,3 *г* полимера в 100 *мл* C_6H_6 при 20°: 100,0, 0,0, —, 44,

0,127; 81,3, 18,7, —, 54, 0,131; 49,5, 50,5, —, 63, 0,547; 24,4, 75,6, —, 88, 0,652; 0,0, 100,0, —, 110, 0,683; 76,4, —, 23,6, 53, 0,129; 50,0, —, 50,0, 68, 0,136; 25,6, —, 74,4, 78, 0,193; 0,0, —, 100,0, 91, 0,269. Т-ра перехода в вязко-жидкое состояние у полимера I значительно ниже, чем у полимеров II и III. У сополимеров I с II и III т-ра перехода повышается по мере уменьшения содержания I в исходной смеси мономеров. Понижение т-ры перехода в вязко-жидкое состояние при введении в бензольное ядро полистирола β-фенилэтильного радикала в пара-положение объясняется ослаблением взаимодействия между отдельными молекулами полимера за счет большого объема заместителя. С. В.

23307. О низкомолекулярной полимеризации простых виниловых эфиров под влиянием перекиси бензоила. Шостаковский М. Ф., Шапиро Э. С., Сидельковская Ф. П., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 3, 368—372

Исследовано взаимодействие винилбутилового (I) и винилизопропилового (II) эфиров с перекисью бензоила (III) при конц-ии III 10, 5, 2,5 и 1 вес.% для II и 1, 0,5, 0,2 и 0,1 вес.% для I при 60 и 80° и продолжительности нагревания 120—140 час. Р-ция I с III привела к образованию бесцветных, устойчивых полимеров с выходом 1—5%, считая на I. Продукты, полученные из II с 5—10% III, оказались неустойчивыми и выделяли при хранении бензойную к-ту. Выход полимера и его мол. вес увеличиваются с уменьшением конц-ии III, а значения $n^{20}D$ и d_4^{20} уменьшаются. При равных кол-вах III (0,5; 0,2, 0,1%) выход и мол. вес полимера значительно выше при 80°, чем при 60°. Показано, что при содержании III, равном 2% и ниже, происходит низкомолекулярная полимеризация простого винилового эфира. При 5 и 10% III одновременно протекают р-ции присоединения и полимеризации. С. Виноградова

23038. *Цис-* и *транс-*полиэфиры, полученные конденсацией геометрических изомеров бутен-2-диола-1,4 и этилендикарбоновых-1,2 кислот. Смит, Эберли, Хансон, Байндер (*cis-* and *trans-*Polyesters formed by condensation of geometric isomers of 2-butene-1,4-diols and ethene-1,2-dicarboxylic acids. Smith W. Mayo, Jr., Eberly Kenneth C., Hanson Elmo E., Binder John L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, 626—630 (англ.)

Синтезированы и исследованы полиэфиры (ПЭ) *цис-* и *транс-*конфигурации из *цис-*(I) и *транс-*(II)-бутен-2-диолов-1,4 с малеиновой (III) и фумаровой (IV) к-тами. I, т. кип. 97,0°/2,3 *мм*, т. пл. 11,0°, $n^{20}D$ 1,4793, d_4^{20} 1,0740, получают из бутин-2-диола-1,4, II синтезируют из *транс-*1,4-дихлорбутена-2, т. кип. II 108,0°/3,8 *мм*, т. пл. 27,3°, $n^{20}D$ 1,4779, d^{20}_4 1,0685. ПЭ *транс-*конфигурации получают полиэтерификацией 0,8 моля II с 0,8 моля диэтилового эфира фумаровой к-ты (V) в присутствии 0,4 *г* Na в токе N_2 сначала при 45—58°, затем при 116° и давл. 1 *мм*; общая продолжительность р-ции 73 часа, из них 60 час. при 116° и 1 *мм*, выход $C_2H_5OH \sim 80\%$. Характеристич. вязкость ПЭ в циклогексаноне при 25° 0,094, d_{25}^{25} 1,246, мол. в. 837. ПЭ после переосаждения эфиром из р-ра в ацетоне плавится при 103,1—105,2°, нерастворим в C_6H_6, ограниченно растворим в кипящем $C_6H_5NO_2$. Полиэтерификацией 2 молей I с 2 молями III получают ПЭ *цис-*конфигурации. Полученный ПЭ хорошо растворим в ацетоне, его характеристич. вязкость при 25° 0,055. Нагреванием 170 *г* этого ПЭ с 0,210 *г* Mg (105° при 1 *мм*, 47 час.) получают ПЭ с характеристич. вязкостью при 25°, 0,1, мол. в. 663 и ПЭ с характеристич. вязкостью 0,176, мол. в. 1075. Смешанные, *цис-транс-*ПЭ получают: а) этерификацией 1 моля II с 1 молем III в присутствии 0,167 *г* Mg (характеристич. вязкость ПЭ при 25° 0,087, мол. в. 826); б) этерификацией 1 моля I с 1 молем V в присутствии 0,315 *г* Na (характеристич. вязкость при 25° 0,051, мол. в. 710). Строение *цис-* и *транс-*ПЭ было доказано их гидролизом. При омылении *цис-*ПЭ были выделены только I и III, а при омылении *транс-*ПЭ II и IV. Исследование скоростей гидрирования I—IV и полученных из них ПЭ показало, что I и II гидрируются приблизительно с одинаковыми скоростями. Скорости гидрирования III заметно отличаются друг от друга. Гидрирование *цис-транс-*ПЭ показало, что гидрирование *транс-*части в ПЭ происходит только после насыщения *цис-*части. *цис-*ПЭ под влиянием перекиси бензоила трехмеризуется, давая прозрачную пленку; трехмеризация *транс-*ПЭ протекает медленнее, чем *цис-*ПЭ. Рентгенографич. исследования показали, что *транс-*ПЭ свойственна кристаллич. структура, в *цис-*ПЭ и *цис-транс-*ПЭ —аморфная. Рентгеноструктурные исследования и изучение ИК-спектров поглощения синтезированных ПЭ подтвердили данные об отсутствии изомеризации в *цис-* и *транс-*ПЭ. С. Виноградова

23309. Олигомеры типа полиамидов и полиэфиров. Цан, Ратгебер, Рексрот, Кшикалла, Лауэр, Миро, Шпор, Шмидт, Зейдель, Хильдебранд (Oligomere vom Polyamid- und Polyester-Typ. Zahn H., Rathgeber Peter, Rexroth E., Krzikalla R., Lauer W., Miró P., Spoor H., Schmidt Franz, Seidel B., Hildebrand D.), Angew. Chem., 1956, 68, № 7, 229—238 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены краткие данные об олигомерах (I) типа полиамидов (из гексаметилендиамина и адипиновой к-ты, ε-аминокапроновой к-ты) и полиэфиров (из терефталевой к-ты и этиленгликоля). Рассмотрено получение I выделением их из соответствующих полимеров, а также путем непосредственного синтеза. Описаны методы характеристики I при помощи хим. анализа, определения мол. веса, т-ры плавления, рентгенографич. исследования, изучения ИК-спектров поглощения и т. п. Подчеркнуто значение I для выяснения различных вопросов химии соответствующих полимеров. Библ. 65 литературных ссылок.

С. Виноградова

23310. Синтез полиэфиров из гидрохинона и некоторые свойства эфира из гидрохинона и адипиновой кислоты как волокнообразующего материала. Ямагути, Такаянаги, Курияма (ハイドロキノンポリエステルの合成ならびに纎維材料としての諸性質。山口惟孝，高柳素夫，栗山捨三），工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 5, 358—365 (япон.)

7,87 *г* хлорангидрида адипиновой к-ты, 4,73 *г* гидрохинона и 19,4 *мл* $C_6H_5NO_2$ нагревают постепенно в течение 160 мин. до 147° в атмосфере инертного газа. Вязкость достигает максимума при дальнейшем нагревании в течение 7 час. Полученный полимер, полигидрохинонадипинат, сушат при 147° в вакууме и получают белый эластичный полимер с т. пл. ~ 235°. Образец, показавший наивысшую характеристич. вязкость, измеренную при 25° в смеси $C_6H_5NO_2$-C_6H_5OH (1 : 1) и равную 1,574, плавился при 235,7°. Логарифм вязкости в расплавленном состоянии при 240° пропорционален характеристич. вязкости, определенной при описанных выше условиях. Неустойчивость при нагревании была доказана быстрым понижением вязкости расплава после нагревания при 240 и 274°. Найдено, что точка перехода второго рода равна 103—106°. Рентгенографич. исследование вытянутого образца показало, что образец имеет волокнистое строение. Разрывное усилие и модуль Юнга' равны 3—4 и 10 *г/денье* соответственно; плотность при 15° составляет ~ 1,27. Максим. значение термич. усадки при 200—210° равно 4,8%. Коэфф. двойного лучепреломле-

ния 0,110. Наблюдалось заметное понижение прочности после хранения в течение 1,5 лет. Г. Колесников

23311. Циклические олигомеры ε-капролактама. Фукумото (The cyclic oligomers of ε-caprolactam. Fukumoto Osamu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 1, 169—171 (англ.)

Изучены циклич. олигомеры ε-капролактама (I), полученные экстрагированием поликапрамида кипящей водой. I благодаря их различной растворимости в воде удалось разделить на 3 части (II, III, IV). II представляет собой циклич. димер, идентичный димеру, описанному ранее (Hoshino K., Bull. Chem. Soc. Japan, 1944, 19, 171). Выход II из смеси I составляет 30,4%, т. пл. 343—345°; возможно, что II имеет структуру типа дикетопиперазина. III является изомером II, выход 30,1%, т. пл. 231,4—237,2°. Выход IV 32,8%, т. пл. 234—236°; IV представляет собой циклич. тример. Величина соотношения «димер : тример» в I, найденная экспериментально и вычисленная по ур-нию Стокмейера (J. Chem. Phys., 1950, 18, 1600) хорошо согласуются между собой. С. Виноградова

23312. Синтез циклических олигомеров капролактама. Роте, Куниц (Synthese der ringförmigen Oligomeren des Caprolactams. Rothe M., Kunitz F. W.), Angew. Chem., 1956, 68, № 12, 414 (нем.)

Кратко описан синтез циклич. олигомеров капролактама (I) циклизацией соответствующих пептидтиоэфиров: $RSCO(CH_2)_5NH[CO(CH_2)_5NH]_nH \rightarrow RSH + \underline{NH(CH_2)_5CO[NH(CH_2)_5CO]_n}$, где $n = 1, 2, 3$. Циклизацию осуществляют взаимодействием бромгидрата пептидтиоэфира с эквивалентным кол-вом третичного амина в сильно разб. р-рах в безводн. диметилформамиде (конц-ия р-ра 0,001 *мол/л*). Выход 14-членного I составляет 50%, выход циклич. тримера 20%, выход 28-членного I 40%. При проведении р-ции в более разб. р-рах возможно получение I с большим числом членов (пентамеров, т. пл. 254°, гексамеров, т. пл. 258°). С. В.

23313. О механизме и кинетике полимеризации ε-капролактама в присутствии воды. 8 сообщение. Математическая обработка исходных кинетических уравнений. Дёрр, Вилот (Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 8. Mitteil. Mathematische Behandlung eines kinetischen Primäransatzes zum Mechanismus der ε-Caprolactam-Polymerisation. Dörr Johannes, Wiloth Fritz), Z. phys. Chem., 1956, 8, № 1-2, 67—91 (нем.)

Система дифференциальных ур-ний, составленная на основе результатов предыдущих работ (см. сообщение 7, РЖХим, 1956, 78359), проинтегрирована с учетом точных эксперим. значений констант скорости. Показано, что начало р-ции характеризуется периодом замедленного действия, чем и объясняется различие между значением, полученным экстраполяцией эксперим. данных к нулевому времени, и выводами теории. Теоретич. значения глубины полимеризации, числа цепей и средней степени полимеризации совпадают с эксперим. значениями, полученными через 10 час. от начала р-ции с 0,01 моля H_2O на 1 моль ε-капролактама. При полимеризации ε-капролактама в присутствии ε-аминокапроновой к-ты также наблюдается период замедленного действия, что совпадает с выводами теории. Для больших времен р-ции наблюдается отклонение теории от опыта, что указывает на протекание каталитич. р-ций и р-ций переамидирования. И. Туторский

23314. Изопропоксиполисилоксаны. Окавара, Танака, Исимару (Isopropoxypolysiloxanes. Okawara Rokuro, Tanaka Toshio, Ishimaru Iwao), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, № 1, 45—46 (англ.)

Описаны свойства и получение тетраизопропоксисилана (I), гексаизопропоксидисилоксана (II) и октаизопропокситрисилоксана (III). К 4 молям *изо*-C_3H_7OH (IV) в течение 2 час. при 5° и размешивании прибавляют 1 моль $SiCl_4$, нагревают 1 час до 40° и выдерживают при 40° 3,5 часа, получают 360 *г* смеси, содержащей 62% Cl; пропусканием 7 час. 400 *л* сухого воздуха при 40° доводят содержание Cl до 0,2%. К смеси прибавляют 5 *г* $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$, нагревают до 80°, фильтруют и фракционируют в вакууме, получают I, выход 85%, т. кип. 93—94°/28 *мм*, $n^{20}D$ 1,3825, $n^{30}D$ 1,3787, d_4^{20} 0,8744, d_4^{30} 0,8656, и II, т. кип. 82—83°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,3921, $n^{30}D$ 1,3875, d_4^{20} 0,9236, d_4^{30} 0,9150. К 0,1 моля $Cl_8Si_3O_2$ добавляют 0,8 моля IV в течение 1,5 часа при 5°, через 30 мин. нагревают 1 час, при 40° пропускают 280 *л* воздуха для снижения содержания Cl до 1,2% добавляют 7 *г* $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$ и обрабатывают, как описано выше. Повторным фракционированием получают III, т. кип. 121—122°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,3960, $n^{30}D$ 1,3912; d_4^{20} 0,9504, d_4^{30} 0,9419. Т. Краснова

23315. Сополимеризация высокофторированных олефинов с окисью этилена. Хауптшейн, Лессер (The copolymerization of highly fluorinated olefins with ethylene oxide. Hauptschein Murray, Lesser Joseph M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, 676—679 (англ.)

С целью изучения возможности синтеза высокофторированных полимеров типа простых полиэфиров из фторзамещ. олефинов и окиси этилена (I), исследована сополимеризация перфторпропилена (II), хлортрифторэтилена (III) и фтористого винилидена (IV) с I под действием перекиси *трет*-бутила (V) или УФ-света (УФ). II полимеризуется с I под действием V или УФ, образуя сополимеры, содержащие до 50 мол.% II. 62 *г* II, 47 *г* I и 6 *г* V нагревают 72 часа при 145°, выход. неочищ. продукта 54 *г*, т. кип. >45°/<0,5 *мм*. Повторной перегонкой получают сополимер, содержащий 41,0 мол.% II (выход ~35%, т. кип. 45—100°/0,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,3534), сополимер, содержащий 31,8 мол.% II (выход ~50%, т. кип. 100—145°/0,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,3779, d_4^{22} 1,466, d_4^{0} 1,494). 0,18 моля II и 0,204 моля I облучают 133 часа УФ-светом и получают ~16 *г* вязкого полимера, т. кип. >60°/<0,5 *мм*, который промывают водой, сушат, перегоняют и получают сополимер, содержащий 39,0 мол.% II (выход ~30%, т. кип. 100—110°/<0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,3699), сополимер, содержащий 43,1 мол.% II (выход ~15%, т. кип. 110—115°/<0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,3631) и сополимер, содержащий 46,1 мол.% II (выход ~30%, т. кип. 115—180/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,3620). 8-дневным облучением УФ 0,2 моля II и 0,11 моля I получают сополимер состава 1 : 1, из которого выделено 2 фракции: т. кип. 60—100°/<0,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,3410, и т. кип. 100—150°/<0,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,3568. Облучением 64 часа УФ I и II, взятых в соотношении 4 : 1, получают сополимер, содержащий 28,5 мол.% II, т. кип. 100—115°/<0,5 *мм*, $n^{22}D$ 1,3840, и сополимер, содержащий 32,0 мол.% II, т. кип. 115—150°/<0,5 *мм*, $n^{21}D$ 1,3785. II под действием УФ не полимеризуется в течение 120 час. II в отсутствие V и УФ с I не сополимеризуются при 100°. III и I реагируют в присутствии V или УФ, образуя сополимеры с хорошим выходом. Из 0,51 моля III, 0,98 моля I и 3,8 *г* V (125°, 60 час.) получают воскообразный сополимер, содержащий 56,0 мол.% III. Облучение 63 часа УФ I с III, взятых в соотношении 3,7 : 1 и 1 : 1,2, приводит к образованию железобразного и стеклообразного сополимеров, содержащих 46,8 и 62,9 мол.% III соответственно. Сополимеры I с II и III нерастворимы в воде, растворимы в эфире (VI), бензоле, CH_2Cl_2. В противоположность сополимерам II, сополимеры III заметно разрушаются при действии конц. H_2SO_4 или йодистоводородной к-ты при 150°. IV под действием V превра-

щается в гомополимер с выходом 54%, т. размягч. ~150°. **IV** с **I** не образуют сополимера как в присутствии **V**, так и под действием гидроперекиси *трет*-бутила или перекиси янтарной к-ты. Выход гомополимера **IV** в присутствии **I** (независимо от отношения **IV** : **I**) увеличивается до 70—100%. **II** и **IV** в присутствии **V** реагируют с **VI**, образуя теломеры. 38 *г* **IV**, 50 *г* **VI** и 2 *г* **V** нагревают 60 час. при 130°, выход гомополимера **IV** 6 *г*; выход теломера (состава **IV** : **VI** = 3 : 1) 6 *г*, т. кип. 40—70°/1 *мм*, $n^{21}D$ 1,3676, d_4^{22} 1,220, $d_4^0$1,246; выход теломера (состава **IV** : **VI** = = 4 : 1) 6 *г*, т. кип. 70—140°/1 *мм*, $n^{21}D$ 1,3746, d_4^{20} 1,316, d_4^0 1,339. Нагреванием 60 час. 41 *г* **II**, 50 *мл* **VI** и 2 *г* **V** при 148° получают 16 *г* теломера состава **II** : **VI** = 2 : 1, т. кип. 165—173° (фракция, т. кип. 173° имеет $n^{19}D$ 1,3262, d_4^{22} 1,483, d_4^0 1,516). Гомополимер **III** получают облучением 66 час. **III** УФ, выход ~50%, т. пл. 190—205°. С. Виноградова

23316. Некоторые проблемы химии гемицеллюлоз. Херст (Some problems in the chemistry of the hemicelluloses. Hirst E. L.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2974—2984 (англ.)

Обзор. Даны доказательства строения ксиланов различного происхождения и показано, что основной структурной единицей является D-ксилоза с 1,4-связями и с боковыми цепями, содержащими ксилозу, арабинозу и D-глюкуроновую к-ту. Е. Каверзнева

23317. Свойства полисахаридов, окисленных йодной кислотой. Часть III. Определение α-гликольных группировок в полисахариде. Берри, Мак-Кормик, Митчелл. Часть IV. Продукты, полученные при реакции с фенилгидразином. Барри, Митчелл. Часть V. Микроопределение молекулярных весов озазонов сахаров измерением УФ-поглощения. Барри, Мак-Кормик, Митчелл (Properties of periodate-oxidised polysaccharides. Part III. Estimation of α-glycol groupings in a polysaccharide. Barry Vincent C., McCormick Joan E., Mitchell P. W. D. Part IV. The products obtained on reaction with phenylhydrazine. Barry Vincent C., Mitchell P. W. D. Part V. Micro-determination of molecular weights of sugar osazones from measurements of ultra-violet-light absorption. Barry Vincent C., McCormic Joan E., Mitchell P. W. D.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3692—3696, 4020—4023; 1955, Jan., 222—224 (англ.)

III. Окисленные $NaJO_4$ полисахариды образуют в водн. р-рах с тиосемикарбазидом (**I**) и изоникотингидразидом (**II**) осадки полимерных продуктов конденсации (см. части I и II РЖХим 1954, 35894, 35895). **I** и **II** взаимодействуют с диальдегидными группами, образующимися из единиц моносахарида, соединенных 1,4- (но не 1,3)-связью. Содержание N или S в продуктах конденсации указывает долю таких единиц, т. е. доступных периодатному окислению. Метод проверен на амилозе, амилопектине, крахмале восковидной кукурузы, альгиновой к-ты, ксилане из *Rhodymenia palmata*, нигеране из *Aspergillus niger*, ламинарине и крахмале из *Dilsea edulis;* в последнем 1,3-связей почти не обнаружено.

IV. Установлено, что при нагревании окисленных $NaJO_4$ полисахаридов — картофельного крахмала (**III**), сахарозы (**IV**), инулина (**V**), ксилана (**VI**), красных водорослей (**VII**) (*Florideae*) (а также фенилгидразинных производных этих соединений) с фенилгидразином (ФГ) в присутствии CH_3COOH образуется бисфенилгидразон глиоксаля и смесь озазонов. Из смеси продуктов р-ции ФГ с окисленными **III** и **VII** (кипячение 2,5 часа в присутствии C_2H_5OH и лед. CH_3COOH) путем хроматографии на Al_2O_3 (р-рители C_6H_6, бензольно-эфирные и эфирно-спиртовые смеси) выделен D-эритрозазон, т. пл. 175—177° (из бзл.). Из смеси продуктов р-ции ФГ с фенилгидразинными производными окисленных **IV** (кипячение 1,5 часа), **V** и **VI** (кипячение 4 часа) выделен глицерозазон (**VIII**), т. пл. 130—131° (из бзл.). В случае **VI** методом круговой хроматографии на бумаге установлено также

```
     CH═══════════════╗       CH════════╗
     |                ║   O   |         ¦
     CHOH             ║   |   CHOH      ¦
 ¦    >NNHC6N5        O   |   |         ¦
 O   CHOH             |   └─CH          O  →
 |   |                |       |         |
 └── CH               |       CHOH      |
     |                |       |         |
     CH2──────────────┘       CH2───────┘
       1—4 связь                1—3 связь

   CH = NNHC6H5        CH = NNHC6H5
   |                   |
   CH = NNHC6H5        C = NNHC6H5
                       |
 → CH = NNHC6H5    +   CHOH
   |                   |
   C = NNHC6H5         CHOH
   |                   |
   CH2OH               CH2OH
```

присутствие небольшого кол-ва ксилозазона, что подтверждает установленное ранее существование в **VI** связей 1—3 (см. часть III). Тем же методом было установлено полное отсутствие **VIII** в смеси продуктов р-ции ФГ с окисленным **VII**, что также является подтверждением установленного ранее строения **VII**. Таким образом показано, что методом расщепления окисленных полисахаридов и их фенилгидразинных производных можно пользоваться для установления строения полисахарида (установления связей 1—3). Н. Маят.

V. Для идентификации озазонов, образующихся при взаимодействии окисленных периодатом полисахаридов с фенилгидразином разработан спектрофотометрический метод определения их мол. весов. Кривые экстинкции десяти исследованных озазонов (получены на спектрофотометре Бекмана, модель DU с кварцевой кюветой 1 *см* в 95%-ном спирте) характеризуются наличием трех максимумов поглощения (256, 308—314, 395—399 *мμ*). В области 395—399 *мμ* величина ε клеблется от 20,100 до 20,700 (среднее 20,360), что позволяет определять мол. вес с ошибкой в несколько десятых процента (за исключением галактозы — 1,7% и мелибиозы +1,3%). Обсуждается строение озазонов; по мнению авторов, при больших разведениях, используемых в определении УФ-спектра, озазоны могут существовать только в ациклич. форме (в отличие от Percival, Advances Carbohydr. Chem., 1948, 3, 29). Озазоны глиоксаля, метилглиоксаля и диацетила отличаются от озазонов сахаров по спектральным данным, что объясняется иной структурой соединений; авторы называют их бисфенилгидразонами. Озотриазолы, полученные из озазонов сахаров и бисфенилгидразона диацетила, показывают очень сходное поглощение (приведены кривые экстинкции озотриазолов глицерозы (**IX**) и диацетила). **IX**, т. пл. 63—64°, получают восстановлением $LiAlH_4$ 4-формил-2-фенил-2,1,3-триазола, очищают адсорбцией на Al_2O_3 и вымыванием C_6H_6. В. Зелинкова

23318. О свойствах цетилтриметиламмониевых солей некоторых кислот полисахаридов. Бера, Фостер, Стейси (Observations on the properties of cetyltrimethylammonium salts of some acidic polysaccharides. Bera B. C., Foster A. B., Stacey M.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3788—3793 (англ.)

Исследовано применение бромистого цетилтриметиламмония (**I**) для выделения к-т полисахаридов в виде нерастворимых в воде цетилтриметиламмонийных солей (ЦТМАС). ЦТМАС содержат <0,5% золы, что указывает на почти полное замещение других

катионов ионом цетилтриметиламмония; это же относится и к цетилпиридиниевым солям. ЦТМАС нерастворимы в водн. аммиаке и CH_3COOH и обычных органич. р-рителях, но растворимы в спиртах, вплоть до *н*-пентанола. I применен для выделения из бычьих трахей хондроитинсерной к-ты (II). 30 *г* «сухих» трахей (15,94% влаги) экстрагировали при 70° 1 *л* 1 н. NaOH, р-р нейтрализовали CH_3COOH, подвергали диализу, центрифугировали, добавляли I (2—20%-ный водн. р-р) до осаждения ЦТМАС; промытый осадок растворяли в 10%-ном NaCl. При добавлении 1—2 объемов спирта осаждалась Na-соль II, очистку производили диализом и с помощью ионообменника, выход 3,45 *г*. Разработан метод проявления к-т полисахаридов при хроматографии на бумаге и ионофорезе: после высушивания бумагу погружали в 1%-ный р-р I, промывали током горячей воды, высушивали и обрызгивали спирт. 0,04%-ным р-ром бромкрезола пурпурового с добавкой NaOH; появлялись пятна голубого цвета. В. Векслер

23319. Полисахариды, содержащие маннозу. IV. Глюкоманнаны из луковиц лилейных. Андрюс, Хаф, Джонс (Mannose-containing polysaccharides. Part IV. The glucomannans of lily bulbs. Andrews P., Hough L., Jones J. K. N.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 181—188 (англ.)

В луковицах лилейных (*Lilium candidum, L. henryii* и *L. umbellatum)* содержатся, кроме крахмала, резервный полисахарид, состоящий из маннозы и глюкозы. Для его извлечения порошок, полученный из луковиц после мацерации их в CH_3OH, обрабатывают холодной водой и глюкоманнан подвергают очистке осаждением его медного комплекса. Глюкоманнаны, выделенные из трех указанных видов лилий, имеют близкое оптич. вращение ([α]*D* —26, — 21 и —25° соответственно); отношение D-глюкозы к D-маннозе во всех трех было ~ 1 : 2 (1 : 1,83; 1 : 1,93 и 1 : 2,00 соответственно). При гидролизе 0,01 н. H_2SO_4 (7 час., 100°) кол-во редуцирующих сахаров почти не возрастает, что указывает на отсутствие фуранозных форм. После исчерпывающего метилирования глюкоманнанов из *L. umbellatum* и *L. henryii*, метанолиза и последующего гидролиза метилгексозидов 1 н. HCl (16 час. 100°) смесь метилгексоз разделяют хроматографией на бумаге (*н*-бутанол-спирт-вода, 40 : 11 : 19 по объему) и на колонках с гидроцеллюлозой (бзл.-сп., 4 : 1, насыщ. водой); для извлечения ди-О-метилгексоз в смесь добавляют *н*-бутанол. Основная масса метилированных продуктов состоит из триметилгексоз. Найдены 2,3,4,6-тетраметил-D-глюкоза, 2,3,6-три-О-метил-D-манноза (I), 2,3,6-три-О-метил-D-глюкоза (II) и три ди-О-метил-D-глюкозы из *L. henryii* и только 2,4-ди-О-метилглюкоза из *L. umbellatum*. Для идентификации I и II, которые давали на хроматограммах одно общее пятно, они были окислены бромом в смесь лактонов; последние разделены хроматографически на целлюлозе и переведены в 2,3,6-три-О-метил-D-глюкофенилгидразид, т. пл. 145—146° (из сп.), [α] *D* + 18° (*c* 1,0), и 2,3,6-три-О-метил-D-маннофенилгидразид, т. пл. 134—135° (из сп.), [α]*D* — 21° (*c* 0,5). Из I был получен маннонамид (III) обработкой лактона р-ром NH_3 в CH_3OH. При окислении гипохлоритом III превращается в кристаллич. циклич. уретан (IV), т. пл. 153°, [α]D + 37°, вероятно, через ациклич. изоцианат. При обработке 0,3 н. NaOH (48 час., ~ 20°) IV расщепляется до 2,5-ди-О-метиларабинозы, т. пл. 162° (из сп.). Таким образом, установлено, что глюкоманнан из *L. umbellatum* состоит из цепей со средней длиной в 27 D-глюкопиранозных и D-маннопиранозных остатков, соединенных связью $C_{(1)}—C_{(4)}$. На невосстанавливающем конце цепи стоит глюкоза. Цепи соединены между собой небольшим кол-вом глюкопиранозных остатков со связями через $C_{(1)}$, $C_{(3)}$ и $C_{(6)}$. Число разветвлений приблизительно равно 2 на молекулу. Длина цепи в глюкоманнане из *L. henryii* равна ~ 75 остаткам со связями $C_{(1)}—C_{(4)}$. Сообщение III см. РЖХим, 1954, 18081. Е. Каверзнева

23320. Полисахариды какао. Уислер, Масак, Планкетт (Cacao polysaccharides. Whistler Roy L., Masak Edward, Jr, Plunkett R. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2851—2853 (англ.)

Из спелых бобов какао сорта Каракас (Коста-Рика) экстрагированием горячей водой выделены 2 полисахарида (из скорлупы (ПСС), $[\alpha]^{25}D + 106°$, и из зерен (ПСЗ), $[\alpha]^{25}D + 114°$), содержащие L-рамнозу (I), галактозу (II), L-арабинозу (III) и маннозу (IV) в отношении 11,5 : 11,5 : 4 : 3 (ПСС) и 3 : 2 : 2,5 : 1 (ПСЗ), а также следы глюкозы. Полисахариды быстро образуют камеди. При медленном гидролизе (2% H_2SO_4, 43°) первым отщепляется III, последним — I. Предполагается, что главные цепи ПСС и ПСЗ состоят из звеньев I, боковые ответвления — из III, в структуру вкраплены II и IV. β-Амилаза не действует на полисахариды. Из околоплодника также выделены полисахариды, дающие при гидролизе те же моносахариды, что ПСС и ПСЗ; в продуктах из семенной оболочки и слизи обнаружены следы ксилозы. В. Зеленкова

23321. Об образовании полимеров типа синтетических гуминовых кислот. Прохазка (Beitrag zur Entstehung der Polymere vom Typ der synthetischen Huminsäuren. Procházka Jiří), Chem. Technik, 1956, 8, № 5, 259—260 (нем.)

Статья содержит замечания к работе Тиле и Кеттнера (РЖХим, 1955, 52088). Утверждение Тиле и Кеттнера о невозможности образования карбоксильных групп при синтезе гуминовых к-т (I) гидролизом оксихинонов (II) не соответствует действительности. При окислении II, напр. 1,2-диокси- или 1,2,3-триоксибензолпроизводных в щел. среде в подходящих условиях, удалось получить с колич. выходом 3-оксициклопентадиенон-2-карбоновую-1 к-ту (III), которая при дальнейшей обработке на воздухе превращалась в в-во, подобное I. III легко полимеризуется. Возможна также полимеризация и II в результате действия H_2O_2, возникающей при самоокислении II. Образование С—С-связей может осуществляться и за счет межмолекулярного дегидрирования II. Таким образом, возникновение I происходит как за счет полимеризации III, благодаря чему I содержат COOH-группы, так и за счет образования С—С-связей в результате межмолекулярного дегидрирования II. С. Виноградова

23322 К. Методы исследования при определении вида молекул, молекулярного равновесия и структуры целлюлозных материалов. Руснак, Фехервари (Vizsgálati módszerek cellulózalapú anyagok szerkezetenek, molekulasúlyának éc molekulaalakjának meg, határozására. Rusznák István, Fehérvari Mária. Budapest, Mérnöki Továbbképző Int. előadássorozatából, 1955 (1956), 79 l., 16 ft.,) (венг.)

23323 К. Коллоидные осадки из высокополимеров. Одюбер (Des précipités colloïdaux aux macromolécules. Audubert René. Paris, Presses univ. France, 1956, 176 p., ill., 700 fr.) (франц.)

23324 Д. Термодинамическое исследование растворов аморфных высокомолекулярных соединений и строение полимеров. Тагер А. А. Автореф. дисс. докт. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, Свердловск, 1956

23325 Д. Направленная полимеризация этилена. Хольцкамп (Gelenkte Polymerisation von Äthy-

len. Holzkamp Erhard.— Diss., F. f. allg. Wiss., T. H., Aachen, 1954, 73 Bl, ill.— Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1368 (нем.)

См. также разделы: *Каучук натуральный и синтетический. Резина* и *Синтетические полимеры. Пластмассы* **и рефераты**: Физ. св-ва высокополимеров 22018, 22547, 22548. Кинетика и механизм полимеризации 22409; деполимеризации 22407. Синтезы высокомол. в-в 22393, 24344, 24624, 24902.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

23326. Современные направления в аналитической химии. Бхаттачария (Recent trends in analytical chemistry. Bhattacharya Sukhamoy), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1956, **28**, № 1, 14—19 (англ.)

Подчеркнута важная роль физ.-хим. и инструментальных методов анализа и отмечена необходимость перестройки учебных программ в ун-тах. Т. Леви

23327. Химический анализ с помощью гидровесов. III. Относительная гигроскопичность осадков Mn, Zn, Hg, Pb, Se, Te, Ti, Si и некоторых стандартных веществ. IV. Относительная гигроскопичность осадков K, Na, Mg, Sr, Mo, V, W, Ag и некоторых стандартных веществ. Амано (Chemical analysis by means of the hygrobalance. III. Relative Rygnoscopicities of the precipitates of Mn, Zn, Hg, Pb, Se, Te, Ti and Si and of several standard substances. IV. Relative hygroscopicities of the precipitates of K, Na, Mg, Sr, Mo, V, W and Ag and several standard substances. Amano Hiroshi) 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 5, 499—502; 502—506 (япон.)

III. Установлено, что ZnO, $Zn_2P_2O_7$, $Mn_2P_2O_7$, Hg_2Cl_2, $PbCrO_4$, $PbMoO_4$, $PbSO_4$, Se, Te и TiO_2 негигроскопичны соответственно при 700, 800, 800, 105, 700, 700, 700, 110, 150 и 1000°. SiO_2, осажденная серной к-той, гигроскопична.

IV. Установлено, что K_2PtCl_6, $Mg_2P_2O_7$, MoO_3, V_2O_5, WO_3, AgCl, AgBr, AgJ, AgCN и AgSCN негигроскопичны соответственно при 350, 700, 500, 800, 800, 130, 130, 130, 130 и 130° и могут быть рекомендованы в качестве весовых форм. Тройной ацетат Zn менее гигроскопичен, чем тройной ацетат Mg, применяемый для осаждения Na. $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ гигроскопичен. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 8354.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 13521; 13522. K. Yamasaki

23328. Измерение кажущегося поглощения золей сульфата бария в ультрафиолетовой области. Кили, Роджерс (Measurements in the ultraviolet region of apparent absorption by barium sulfate sols. Keily Hubert J., Rogers L. B.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 4, 356—367 (англ.; рез. нем., франц.)

Методом измерения светопоглощения (СП) в УФ-области (350—320 *мμ*) изучено изменение размеров частиц золей $BaSO_4$ в зависимости от метода осаждения, конц-ии примесей посторонних солей и изменения содержания C_2H_5OH в р-рах. Осаждение производили ранее описанным методом (РЖХим, 1956, 13236). При изучении зависимости между СП при 230, 280 и 330 *мμ* и временем установлено, что при 230 *м* в течение первых 5 мин. имеет место слабое увеличение СП, а в дальнейшем — существенное его уменьшение. При 280 и 330 *м* СП возрастает в течение более продолжительного времени, а затем выравнивается. Присутствие C_2H_5OH вызывает снижение начального СП. Изменение т-ры в интервале 20—24° не оказывает существенного влияния на результаты измерений. Присутствие $CaCl_2$ значительно увеличивает стабильность золей, хотя и вызывает снижение СП на 20%. Метод измерения кажущегося СП применим для определения 2,5—10 *γ/мл* SO_4^{2-}. Т. Леви

23329. Поведение некоторых антранилатов металлов в буферных растворах. Холмс, Рид, Криммин (The behaviour of some metal anthranilates in buffered solutions. Holmes F., Reed K. G., Crimmin W. R. C.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 4, 312—316 (англ.; рез. франц., нем.)

Антранилаты Ag^+, Al^{3+}, Be^{3+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} осаждали при помощи 0,1 *M* р-ра антраниловой к-ты (pH 7) из ацетатных буферных р-ров (pH 5,20 и 7,00), тартратного буферного р-ра и контрольного небуферированного р-ра. Осаждение характеризовали величиной p*L* (*г-экв/л*), выражающей предельную конц-ию иона металла, при которой образуется осадок. Значения p*L* менялись от 1,6 до 4,5. pH среды не влияет на осаждение Cu и Ag, оказывает незначительное влияние на осаждение других ионов pH, при котором образуется заметный осадок, составляет для Cu^{2+} 1,5, для Ni^{2+} 2,0, для Co^{2+} 2,6, для Zn^{2+} 3,1, для Pb^{2+} 3,4, для Cd^{2+} 3,5, для Mn^{2+} 3,8. Д. Васкевич

23330. Термолиз 8-оксихинолинатов иттрия и редкоземельных элементов. Уэндленд (The thermolysis of the 8-quinolinol chelates of yttrium and the rare earth elements. Wendlandt Wesley W.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 2, 109—113 (англ.; рез. нем., франц.)

На термовесах сняты кривые термолиза оксихинолинатов Y, La, Ce^{3+}, Pr, Nd, Sm и Cd, полученных осаждением из гомог. р-ров и имеющих ф-лу $M(C_9H_6NO)_3$, где M — один из указанных металлов. Все кривые сходны и состоят из 3 участков: 1-й (250—300°) соответствует небольшой потере ($\sim$ 1%) в весе осадка, 2-й (350—525°) — окислению органич. компонента, 3-й (700—800°) — образованию окиси. Оксихинолинат Ce^{3+}, осажденный обычным (негомог.) путем, содержит большое кол-во соосажденного оксихинолина, полностью удаляющегося при 50—220°. В. Лукьянов

23331. Методы ацидиметрии и алкалиметрии. Универсальные номограммы для вычисления pH в точке эквивалентности и их точность. Кондаль-Бош (Volumetrias acido-base. Nomogramas universales para el cálculo del pH de equivalencia y de la precisión. Condal Bosch Luis), Afinidad, 1956, **33**, № 163-164, 149—158 (исп.)

На основе общеизвестных хим. законов построены номограммы, с помощью которых графически вычисляют pH в точках эквивалентности при нейтр-ции к-т основаниями. Н. Туркевич

23332. Свойства кислот и оснований в кислых растворителях. VIII. Кислотно-основное титрование в кислых растворителях в присутствии различных добавок. Шкодин А. М., Каркузаки Л. И., Дыбская З. С., Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1956, **71**, 33—39

Изучено влияние добавления $(CH_3CO)_2O$, C_6H_6, $ClCH_2CH_2Cl$ и $CHCl_3$ к CH_3COOH на результаты кислотно-основного титрования. Обнаружено, что максим. увеличение скачка потенциала имеет место только при

добавлении $(CH_3CO)_2O$. Потенциометрич. кислотно-основное титрование в смесях CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ применено для колич. определений примесей H_2SO_4 в кристаллич. пищевых к-тах (лимонная, яблочная). Установлено, что в смесях HCOOH и CH_3COOH титрование проходит более отчетливо. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 463. Р. Моторкина

23333. **Влияние органических растворителей на адсорбционные индикаторы. Богнар, Шароши** (Influence of erganic solvents on adsorption indicator processes. Bognar J., Sarosi Sz.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, **7**, № 3-4, 361—371 (англ.; рез. русс., нем.)

См. РЖХим, 1956, 22652.

23334. **Исследование в области окислительно-восстановительных индикаторов. Сообщение II. Ферроин как окислительно-восстановительный индикатор в микроанализе. Кульберг Л. М., Фрумина Н. С.,** Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1956, **43**, 109—118

Изучена возможность применения ферроина в качестве окислительно-восстановительного индикатора при титровании разб. р-ров солей 2-валентного Fe разб. (10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} н.) р-рами сильных окислителей ($K_2Cr_2O_7$, NH_4VO_3, $KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$); сравнены результаты, полученные с ферроином и фенилантраниловой к-той. Тщательно изучены условия применения ферроина в объемном микроанализе (порядок титрования, конц-ия и природа минер. к-т, конц-ия реактивов, т-ра). Р. Моторкина

23335. **Влияние структуры некоторых аминовых индикаторов на окислительный потенциал и интенсивность окраски при окислении. Эггертсен, Уэйсс** (Effect of structure of certain amine indicators on oxidation potential and color intensity on oxidation. Eggertsen F. T., Weiss F. T.), Analyt. Chem. 1956, **28**, № 6, 1008—1011 (англ.)

Полярографические полуволновые потенциалы окисления ряда аминовых индикаторов (производные бензидина, 4-аминодифениламина или *n*-фенилендиамина) редокс-типа измерены при pH 9,4 в водно-ацетоновом р-ре (1 : 1) при помощи стационарного Pt-электрода. Измерена также относительная чувствительность указанных индикаторов к окислению; в качестве окислителя употребляли H_2O_2 с добавкой или без добавки гемина (катализатор.). Как правило, интенсивность окраски изменялась параллельно потенциалу окисления. Индикаторы с более низкими потенциалами способствовали получению более интенсивной окраски. Для производных бензидина (интервал 400—800 *мв*) индикаторы с заместителем в орто-положении по отношению к связи между двумя ароматич. кольцами характеризуются относительно высокими потенциалами окисления; при употреблении H_2O_2 в присутствии гемина наблюдается незначительное окисление до окрашенных продуктов. При опыте с гемином наибольшая интенсивность окраски обнаружена для дианизидина, обладающего наинизшим редокс-потенциалом. Индикаторы группы дифениламина (интервал 206—455 *мв*) также показывают увеличение интенсивности окраски при снижении потенциала окисления. Введение метоксильной группы в качестве заместителя в пара-положение снижает потенциал окисления и дает более интенсивнную окраску; введение группы SO_3H в орто-положение вызывает увеличение потенциала окисления. Индикаторы группы фенилендиамина (интервал 200—500 *мв*) характеризуются повышением потенциалов окисления при введении заместителей в ядро. Б. Шемякин

23336. **Оксидиметрия с применением трехвалентного кобальта. Бриккер, Лофлер** (Cobalt (III) oxidimetry. Bricker Clark E., Loeffler Larry J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1419—1423 (англ.)

Изучена возможность применения Co (3+) в качестве окислителя при спектрофотометрич. определении конца титрования. Выяснены условия хранения р-ров Co(3+), полученного электролитич. окислением Co(2+). Разработаны методы определения Fe(2+), Ce(3+) и ферроцианида титрования р-ром Co(3+). Установлено, что титрование $Na_2C_2O_4$, H_3AsO_3 и H_2O_2 р-ром Co(3+) идет медленно и не имеет практич. значения. Установлено также, что ионы Cl^-, Br^-, J^-, CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$, этиленгликоль, глицерин, этилендиаминтетрауксусная к-та быстро окисляются 3-валентным Co. Р. Моторкина.

23337. **Перманганатометрический метод определения титана, железа и алюминия при совместном их присутствии с применением оксина. Юнис-Заде А. К., Гаджиев Г. В.,** Тр. Азерб. с.-х. ин-та, 1955, **2**, 165—170 (рез. азерб.)

Р-ры оксихинолинатов Ti, Fe и Al в H_2SO_4 титруют р-ром $KMnO_4$ в отдельной порции р-ра определяют кол-во оксихинолина, связанного с Fe; в фильтрате осаждают оксихинолинат Ti и определяют Al по разности. 15—20 *мл* р-ра смеси сульфатов Fe, Ti и Al разбавляют до 100 *мл*, прибавляют 0,5—1 *г* CH_3COONH_4, 1 *г* винной к-ты и избыток 2%-ного р-ра оксихинолина в CH_3COOH и доводят pH р-ра при помощи NH_4OH до 5,5—6,5. Нагревают, выдерживают на водяной бане, осадок отфильтровывают, промывают водой, растворяют в 10—20 *мл* горячей 8—10 н. H_2SO_4 и р-р разбавляют до 0,5—1 *л*. К 15—20 *мл* полученного р-ра прибавляют 20 *мл* 4 н. H_2SO_4, ~25 *мл* 0,025 н. $KMnO_4$; через 5 мин. прибавляют 20—25 *мл* 0,025 н. $H_2C_2O_4$ и титруют 0,025 н. $KMnO_4$. В 15 *мл* р-ра смеси сульфатов Ti, Fe и Al осаждают Fe, осадок оксихинолината Fe растворяют в 15—20 *мл* горячей 10 н. H_2SO_4, р-р разбавляют до 250—500 *мл*. В фильтрате осаждают Ti, оксихинолинат Ti растворяют в 15—20 *мл* горячей 4 н. H_2SO_4, р-р разбавляют до 150—200 *мл*. Fe и Ti определяют титрованием 0,025 н. р-ром $KMnO_4$. Описанный метод применим для анализа ферротитановых сплавов. Т. Леви

23338. **Ванадатометрическое определение 5,7-дибромоксихинолина и дибромоксихинолинатов. Назаренко В. А., Винковецкая С. Я.,** Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 5, 572—577

Для ванадатометрич. определения 5,7-дибром-8-оксихинолина (I) к отмеренному кол-ву 0,01 *М* I в 10 н. H_2SO_4 добавляют 10 н. H_2SO_4 до объема 75 *мл*, а затем 20—25 *мл* 0,05 н. NH_4VO_3. Смесь нагревают до кипения, кипятят 1 мин, и выдерживают на кипящей водяной бане 1 час. Охлаждают и оттитровывают избыток ванадата 0,05 н. р-ром соли Мора в присутствии фенилантраниловой к-ты. Метод применен для определения металлов. Определяемый элемент осаждают I, осадок отфильтровывают через асбестовую вату, отмытую от Fe. Промытый осадок вместе с фильтром с помощью 75 *мл* 10 н. H_2SO_4 смывают в сосуд, где производилось осаждение, нагревают до растворения осадка, прибавляют р-р ванадата и заканчивают, как описано при определении I. Описанным методом определены Cu, Fe, Ga, Ti и MO; Ge и Si определяют через германомолибденовую и кремнемолибденовую к-ты, осаждаемые I. Д. Васкевич

23339. **Изучение реакций окисления реагентами, содержащими трехвалентную медь. Киуэрт, Стоун** (A study of oxidations using copper (III) reagents. Keyworth Donald A., Stone K. G.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 833—835 (англ.)

Изучены возможности использования дипериодато- (I) и дителлуратокупратов К (II) в качестве окислителей ряда неорганич. (KJ, KJO_3, $NaHSO_3$, KCN, $Na_2S_2O_3$ и др.) и органич. в-в (коричная, малоновая к-ты, ацетон, C_2H_5OH, глюкоза); показано, что определение миллимольных кол-в окисляемых в-в затрудняется

неточностью определения конечной точки, неопределенностью состава продуктов р-ции и другими факторами. При определении миллиграмовых кол-в указанных в-в эти затруднения можно снизить до минимума и с помощью эмпирич. методов можно получать удовлетворительные результаты. Для приготовления устойчивых ~0,05 *M* р-ров I и II к 900 *мл* кипящей H_2O при размешивании прибавляют 12,5 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и после полного растворения прибавляют соответственно 57,5 *г* KJO_4 или 44 *г* $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$. Осторожно прибавляют р-р 67,5 *г* KOH в миним. кол-ве H_2O (при этом в 1-м случае р-р становится темно-зеленым, во 2-м — выделяется темно-зеленый осадок) и 60 *г* твердого KOH, кипятят 15—20 мин., охлаждают до комнатной т-ры, разбавляют до 1 *л* и оставляют в полиэтиленовом сосуде; при выпаривании полученных р-ров получается коричневый порошок, дающий при растворении в H_2O р-р первоначального состава. А. Зозуля

23340. Взаимодействие некоторых окислителей с магниевой солью 1,8-нафтиламиносульфокислоты. Суранова З. П., Оленович Н. Л., Ермилова В. Н., Тр. Одесск. ун-та, 1956, **146**, сер. хим. н., № 5, 59—62

Изучены цветные качеств. р-ции окислителей (ClO^-, BrO^-, JO^-, NO_2^-, $[Fe(CN_6]^{3-}$, JO_3^-, VO_3^-, Ce(4+), Fe(3+), Cu(2+), J_2) с 1,8-нафтиламинсульфонатом Mg. Высказано предположение, что интенсивная окраска продуктов окисления может быть использована для колич. колориметрич. определения ряда окислителей. Р. Моторкина

23341. Йодоксин как новый аналитический реактив. Муккерджи, Банерджи (Iodoxine as a new analytical reagent. Mukherjee Ajit Kumar, Banerjee Bireswar), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 14, 416—417 (англ.)

Изучены р-ции между йодоксином (I) (5,7-дийод-8-оксихинолин) и ионами различных металлов; I употребляли в форме 1—2%-ного р-ра в диоксане (аналогично ведет себя р-р I в пиридине). I образует зеленовато-желтый осадок с Cu^{2+}, красно-коричневый с Ni^{2+}, шоколадно-коричневый с Co^{2+}, зеленовато-серый с Fe^{3+}, оранжево-красный с UO_2^{2+}, оранжево-желтый с Pd^{2+} и Th^{4+}, кремово-желтый с Zr^{4+}, розово-желтый с Ti^{4+} и желтый с VO_3^- и Pb^{2+}. I количественно реагирует с Cu, Ni, Fe, Zr, Th, U, V и Ti при различных значениях pH. Осадок получают при смешении р-ра, содержащего 0,4 *мг* Fe^{3+} в 200 *мл* (или р-ров, содержащих 0,2 *мг* Th, Zr, U и Cu в 200 *мл*) с реактивом. Осадок йодоксината Cu взвешивают непосредственно после сушки при 110—120°. При употреблении в качестве р-рителя диоксана λ (макс.) для р-ров йодоксинатов Fe и UO_2^{2+} лежит при < 400 *мμ*; аналогичный максимум отмечен для р-ров йодоксината Fe при употреблении в качестве р-рителя пиридина, но для йодоксината UO_2^{2+} в последнем случае λ (макс.) лежит при 400 *мμ*. Интенсивность окраски пропорциональна конц-ии ионов UO_2^{2+} и Fe^{3+}, не зависит от pH; окраска устойчива во времени. Т. Леви

23342. Пирокатехиновый фиолетовый как реактив для открытия катионов. Мацек, Моравек (Pyrocatechol violet as a detection reagent for cations. Macek Karel, Morávek Ladislav), Nature, 1956, **178**, № 4524, 102—103 (англ.)

Пирокатехиновый фиолетовый образует окрашенные комплексы с Bi, Th, Al, Fe(3+), Sb(3+), Bi, Zr, V(5+), Mo(6+), Cr(6+), W(6+) и пригоден для открытия названных элементов на хроматограмме или электрохроматограмме при кол-вах менее 0,1γ. В. Сазанова

23343. Применение оксима резацетофенона для открытия и определения никеля и меди в присутствии некоторых катионов. Бхатки, Кабади (Resacetophenone oxime for the detection and determination of nickel and copper in presence of certain cations. Bhatki K. S., Kabadi M. B.), J. Univ. Bombay, 1955, **24**, № 3, A51—A57 (англ.)

С помощью оксима резацетофенона (I) можно открыть Cu при разбавлении 1 : 2 000 000 и Ni при разбавлении 1 : 2 400 000. Для определения Ni и Cu при одновременном присутствии сначала нейтрализуют кислый анализируемый р-р разб. NaOH, приливают 10 *мл* разб. CH_3COOH и разбавляют смесь до 200 *мл*. К полученному р-ру с pH 3,3, нагретому до 80°, добавляют по каплям небольшой избыток 2%-ного спирт. р-ра I, нагревают до кипения, отстаивают 15 мин. на водяной бане, осадок $Cu(C_8H_8O_3N)_2$ отфильтровывают, промывают 0,05%-ным р-ром реактива, высушивают при 110° и взвешивают. Фильтрат и промывные воды концентрируют до 250 *мл*, добавляют к горячему р-ру разб. NH_4OH и выпавший осадок после соответствующей обработки взвешивают. В присутствии Zn осаждают Cu из слабоуксуснокислого р-ра, а Ni отделяют от Zn после введения NH_4Cl. В фильтрате от отделения обоих элементов определяют Zn в виде пирофосфата. I пригоден для определения Ni в присутствии Co. С помощью I можно отделить Cu от Fe путем связывания последнего в цитратный или тартратный комплекс. В этом случае Cu осаждается медленно и критерием ее полного выпадения является обесцвечивание р-ра. Н. Полянский

23344. Защитные реактивы в количественном химическом анализе. Сообщение I. Шушич (Заштитни реагенси у квантитативној хемиској анализи. Саопштење I. Шушић Слободан К), Зб. радова Пољопривредног фак. Ун-т Београду, 1954, **2**, № 2, 99—110 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Видоизменен метод Шолая (Шолаја Б., Chem. Ztg, 1923, **47**, 557; 1925, **49**, 337) для колич. отделения Fe и Al от Mn; осаждение 3-валентных элементов производят аммиаком в присутствии $HgCl_2$, вместо осаждения готовым $HgNH_2Cl$. К р-ру, содержащему 90—100 *мг* Fe и 50—80 *мг* Mn, прибавляют 2—3 *г* NH_4Cl, 0,25 *г* $HgCl_2$, H_2O до 100 *мл* и по каплям 2,5%-ный NH_4OH до pH 7,0 (в присутствии бромтимолового синего). Осадок отфильтровывают, промывают, высушивают и прокаливают до постоянного веса. Аналогично поступают при наличии Al, с той разницей, что на каждые 100 *мг* Al прибавляют ~1,5 *г* $HgCl_2$. Погрешность метода от −2% до +3% (при осаждении при pH 6,4 в отсутствие $HgCl_2$ погрешность составляет ~20%). Фильтрат выпаривают до 150 *мл*, прибавляют 0,5 *г* $Na_2S_2O_4$, отделяют восстановленную Hg, р-р выпаривают до 50 *мл* и определяют Mn в виде $Mn_2P_2O_7$. Н. Туркевич

23345. Новая цветная реакция дигидразида щавелевой кислоты. Нильсон (Über eine neue Farbreaktion des Oxaldizydrazids. Nilsson Gustav), Z. analyt. Chem., 1956, **153**, № 3, 161—165 (нем.)

При взаимодействии аммиачного р-ра $CuSO_4$, дигидразида щавелевой к-ты (I) и небольшого к-ва алифатич. альдегида появляется фиолетовая окраска, устойчивая во времени и не зависящая от pH среды. Для открытия Cu 50 *мл* исследуемого р-ра (< 0,5 *мг* Cu в 1 *л*) смешивают с 1—2 *мл* насыщ. р-ра I, прибавляют конц. р-р аммиака, 3—5 *мл* ацетальдегида и сильно встряхивают. При использовании высших альдегидов окрашенный продукт р-ции экстрагируют *н*-бутанолом. Для открытия I нагревают 5 *мл* исследуемого р-ра, прибавляют 0,1—0,2 *мл* р-ра $CuSO_4$ (10 *мл* р-ра $CuSO_4$, полученного растворением 0,1 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1 *л* H_2O) смешивают с 12 *мл* конц. р-ра аммиака) и сильно встряхивают. Прибавляют 0,1—0,2 *мл* ацетальдегида и снова встряхивают. Предельное разбавление 1 : 500. При выполнении р-ции в микропробирке с 0,1 *мл* I предельное разбавление 1 : 100 000. Открываемый минимум при капельном выполнении равен 0,1 γ.

При больших конц-иях I выпадает осадок, при недостатке альдегида образуется голубое окрашивание. Исследована зависимость реакционной способности и строения применяемых альдегидов. Д. Васкевич

23346. Приготовление и применение реактива Фишера. Ху И-ли (費休試劑的製備及應用. 胡依理), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 10, 502—505 (кит.)

23347. К вопросу об определении воды реактивом Фишера в комплексных соединениях. Землякова Е. П., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 10, 2687—2689

Исследована возможность определения различной функции воды в комплексных соединениях титрованием реактивом Фишера (р-р йода, сернистого газа и пиридина в метиловом спирте). Обнаружено, что в изученных аммиакатах Co достаточно четко титруется кристаллизационная вода, находящаяся во внешней сфере комплекса; вода же, более прочно связанная с комплексообразователем, не определяется. При определении воды навеску исследуемого в-ва обрабатывают точно отмеренным кол-вом (20—25 *мл*) обезвоженного метилового спирта и при легком помешивании титруют реактивом Фишера до тех пор, пока полученный желтоватый цвет р-ра станет коричневым; в отдельной пробе определяют содержание воды в равном объеме метилового спирта. Этим же методом определено содержание кристаллизационной воды в некоторых комплексных оксалатах Zr. Р. Моторкина

23348. Потенциометрическое определение комплексообразующих агентов, ионов металлов и комплексов при их совместном присутствии. Сиджа, Эйклин, Рейнхарт (Potentiometric titrations involving chelating agents, metal ions, and metal chelates. Siggia Sidney, Eichlin Dale W., Rheinhart Richard C.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1745—1749 (англ.)

Изучено потенциометрич. титрование этилендиаминтетрауксусной (I) и нитрилотриуксусной к-т (II) 0,1 н. р-рами $FeCl_3$, $Cu(NO_3)_2$, $(CH_3COO)_2Hg$, $Zn(NO_3)_2$, $CaCO_3 + HCl$, $Pb(NO_3)_2$, $(CH_3COO)_2Mn$, $MgCl_2$, $Ni(NO_3)_2$ и $CO(NO_3)_2$, N,N-ди(β-оксиэтил)-глицина 0,1 н. р-рами $FeCl_3$, $Cu(NO_3)_2$, $(CH_3COO)_2Hg$, $Pb(NO_3)_2$ и $CaCO_3 + HCl$, смеси I + II 0,1 н. р-рами $(CH_3COO)_2Hg$, $(CH_3COO)_2Cu$ и $Zn(NO_3)_2$, смесей Cu + Ca и Cu + Fe 0,1 н. р-рами I и II, смесей I + комплекс I с Fe и комплекс I с Fe + комплекс II с Fe 0,1 н. р-рами $(CH_3COO)_2Hg$, $(CH_3COO)_2Cu$ и смеси I + комплекс I с Ca 0,1 н. р-ром $FeCl_3$. Показано, что варьированием условий титрования, электродных систем и титрантов (ионы металлов и комплексообразующие агенты) можно определять в одном и том же р-ре ионы металлов, комплексообразующие агенты и комплексы при их совместном присутствии. Метод прост и точен (погрешность $< 1\%$). А. Зозуля

23349. Спектрофотометрическое определение микрограммовых количеств двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. Менис, Хаус, Рубин (Spectrophotometric determination of microgram quantities of disodium dihydrogen ethylenediamine tetraacetate. Menis Oscar, House H. P., Rubin I. B.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 9, 1439—1441 (англ.)

Метод основан на измерении светопоглощения соединения комплексона III (I) с Cu^{2+} в присутствии избытка ионов меди. Для определения I 5 *мл* или менее анализируемого р-ра, содержащего 125—1500 γ I, помещают в колбу емк. 25 *мл*, прибавляют 4 *мл* 0,25%-ного р-ра $CuSO_4$, разбавляют до метки 0,1 *M* Na_2HPO_4-буферным р-ром (pH 11), отфильтровывают осадок через сухой бумажный фильтр и полученный фильтрат фотометрируют при 250 *mμ* относительно р-ра сравнения, содержащего $CuSO_4$ (для приготовления р-ра сравнения разбавляют 4 *мл* 0,25%-ного р-ра $CuSO_4$ до 25 *мл* 0,1 *M* Na_2HPO_4-буферным р-ром и отфильтровывают полученный осадок). Определению мешают Ni^{2+}, CrO_4^{2-}, Co^{2+}; не мешают катионы, образующие с I менее прочные комплексы, чем Cu^{2+}. Относительное стандартное отклонение для проб, содержащих 125—500 γ и 500—1500 γ I, соответственно 8 и 2%. А Зозуля

23350. Образование комплексных ионов, используемых в аналитической химии. IV. Изучение лимоннокислых комплексов свинца и кадмия. V. Изучение малоновокислых комплексов меди и цинка. VI. Изучение малоновокислых комплексов свинца и кадмия. Судзуки (On the formation of complex ions applied in analytical chemistry. IV. Studies on complexes of lead and cadmium citrates. V. Studies on complexes of copper and zinc malonates.. VI. Studies on complexes ef lead and cadmium malonates. Suzuki Shin), Sci. Pepts Res. Insts Tohoku Univ., 1953, **A5**, № 1, 16—21 47—52; № 2, 147—152 (англ.)

IV. Потенциометрическим методом при 25° определены константы диссоциации лимоннокислых комплексов Pb ($K = 7{,}81 \cdot 10^{-3}$) и Cd ($K = 5{,}70 \cdot 10^{-4}$).

V. Потенциометрич. методом при 25° определены константы диссоциации малоновокислых комплексов Cu($K = 5{,}22 \cdot 10^{-4}$) и Zn($K = 1{,}21 \cdot 10^{-4}$).

VI. Потенциометрич. методом при 25° определены константы диссоциации малоновокислых комплексов Pb($K = 4{,}49 \cdot 10^{-5}$) и Cd($K = 7{,}14 \cdot 10^{-5}$). Сообщение III см. Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1952, **A4**, 464.

23351. Образование комплексных ионов, используемых в аналитической химии. VII. Изучение лимоннокислого комплекса серебра и уксуснокислого комплекса свинца. VIII. Изучение комплексообразующей способности соединений трехвалентного железа при помощи радиоизотопа Fe^{59}. IX. Изучение цианистых комплексов меди, цинка и кадмия. Судзуки (On the formation of complex ions applied in analytical chemistry. VII. Studies on complexes of silver citrate and lead acetate. VIII. Studies on complexbilities of ferric compounds by the use of radioisotope element. IX. Studies on complexes of copper, zinc and cadmium cyanides. Suzuki Shin), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1953, **A5**, № 2, 153—158; № 3, 227—237; № 4, 311—317 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 23526, 37456; 1956, 4083.

23352. Комплексометрическое титрование (хелатометрия). XVIII. Определение никеля и меди в кобальте и его солях. Выдра, Пршибил. XIX. Бромпирогаллоловый красный в качестве комплексометрического индикатора. Еничкова, Сук, Малат. XX. Определение индия. Долежал, Шир, Яначек (Komplexometrické titrace (chelatometrie). XVIII. Stanovení niklu a mědi v kobaltu a jeho solích. Vydra František, Přibil Rudolf. Brompyrogallolová červeň jako komplexometrický indikátor. Jeníčková Anna, Suk Václav, Malát Miroslav. XX. Stanovení India. Doležal Jan, Šír Zdeněk, Janáček Karel), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 539—541; № 5, 760—764; № 6, 903—906 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 5, 1146—1149; 1257—1261; 1300—1304 (нем.; рез. русс.)

XVIII. Разработан комплексометрич. метод определения Ni и Cu в присутствии большого избытка Co, пригодный для анализа металлич. Co и его солей. Метод основан на том, что комплекс Co (3+) с комплексоном III (I) устойчив по отношению к KCN, тогда как комплексонаты Ni и Cu в присутствии KCN количественно разлагаются, образуя эквивалентное кол-во свободного I, оттитровываемого р-ром $MgSO_4$ с эриохром черным T (II) в качестве индикатора. При большем содержании Co мешает яркая окраска комплексоната Co(3+), вследствие чего бóльшую часть Co следует удалить путем осаждения, используя р-р 30 *г*

Na_2HPO_4, 38 *г* NH_4Cl и 4 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ (в качестве восстановителя) в 800 *мл* дважды перегнанной воды + + 250 *мл* конц. NH_4OH. При определении Ni в присутствии Co охлажд. фильтрат после осаждения Co подкисляют HCl до pH 5—6 и прибавляют избыток 0,05 н. р-ра I. После подщелачивания NH_4OH избыток I оттитровывают 0,02—0,05 н. р-ром $MgSO_4$ с II в качестве индикатора. Остаток I соответствует сумме Ni и Co, оставшегося после осаждения. Находящийся в р-ре комплексонат Co (2+) окисляют, добавляя 2 *мл* 30%-ной H_2O_2, а затем после прибавления 0,2—0,5 *г* KCN титруют освобожденный I (отвечающий содержанию Ni) р-ром $MgSO_4$. При наличии Ni и Cu в присутствии Co описанным способом определяют сумму Ni + Cu; при отдельном определении Ni и Cu последнюю определяют комплексометрически.

XIX. В качестве комплексометрич. индикатора предложен бромпирогаллоловый красный (III) (дибромпирогаллолсульфофталеин), образующий с Pb, Bi, Hg^{2+}, Cu, Cd, Sb, Sn, Fe, Al, Ni, Co, Zn, Mn, Ca, Sr, Ba, Mg, редкоземельными элементами (РЗЭ), U, Mo, Th, Ti и Zr комплексы, окрашенные в кислых р-рах в красный, а в нейтр. и щел. р-рах в фиолетовый или синий цвет. На основании этих р-ций разработаны комплексометрич. определения некоторых РЗЭ в среде CH_3COONa, Bi в кислой среде и Ni, Co, Cd, Mg и Mn в аммиачной среде. Из РЗЭ лучше всего протекает титрование La и Ce^{3+}; можно определить также Pr, Nd, Sm, Y и Er. К слабокислому р-ру образца, содержащему 1—100 *мг* определяемого металла в 100 *мл*, прибавляют $\sim$ 15 капель 0,05%-ного р-ра III в 50%-ном спирте, а затем добавляют разб. NH_4OH до появления синей окраски. Прибавляют 1—2 *г* CH_3COONa и титруют 0,1—0,01 *M* р-ром I до перехода синей или сине-фиолетовой окраски в красную. При определении Ce рекомендуется прибавить несколько *мл* свежеприготовленного 1%-ного р-ра аскорбиновой к-ты; это препятствует окислению комплекса Ce(3+) в комплекс Ce(4+), который вызывает снижение четкости перехода окраски и разрушает II путем окисления. Преимуществом описанного метода является четкий переход окраски III и возможность определения при 18—20°. Недостатком является мешающее влияние многих катионов. Титрования Bi, Ni и Co с применением III выполняют аналогично описанным (РЖХим, 1957, 15661). Для определения Bi, однако, рекомендуется пирокатехиновый, фиолетовый (IV), который более пригоден и при определении Cd, Mg и Mn.

XX. Разработан новый способ комплексометрич. определения In^{3+}, выполнимый при обычной т-ре и освещении. Для исключения гидролиза солей In(3+) применяют этилендиамин (V) в форме 0,2 *M* р-ра, прибавляемого в небольшом избытке; большое кол-во V мешает. Р-р образца титруют 0,01—0,02 *M* р-ром I с индикатором II, с которым In^{3+} образует комплекс, окрашенный в фиолетовый цвет. В конечной точке фиолетовая окраска р-ра переходит в ярко-синюю. Некоторые мешающие элементы (Cu, Cd, Zn, Ni, Co и Al) маскируют 1—5 *мл* 1 *M* р-ра KCN или триэтаноламина (Al). В качестве индикатора применим также IV; ввиду небольшой стойкости его яркосинего комплекса с In для маскировки мешающих элементов следует пользоваться NH_4F (2%-ный водн. р-р). При небольших кол-вах In рекомендуется титрование с IV в среде ацетата пиридина (VI); к р-ру образца прибавляют вместо V 2—5 *мл* смеси 77 *мл* пиридина и 63 *мл* лед. CH_3COOH. В конечной точке окраска р-ра переходит из синей через зеленую в желтую. При косвенном определении к титруемому р-ру прибавляют избыток р-ра I и оттитровывают р-ром $MgSO_4$ (в среде NH_4OH или V), или р-ром $ZnSO_4$ (в среде VI) с индикатором II; во втором случае устраняется влияние Mg и щел.-зем. металлов. Al и другие металлы маскируют при помощи NH_4F. При применении IV в качестве индикатора и большем кол-ве In обратное титрование можно выполнить в среде V при помощи р-ра $CuSO_4$. Описанный метод пригоден для анализа спец. подшипниковых Pb-сплавов и других сплавов, содержащих In. Сообщение XVII см. РЖХим, 1957, 15661. K. Kámen

23353. **Влияние структуры реагентов на константы нестойкости и распределения комплексных соединений тория. Дюшeн** (The influence of the structure of chelating agents on the complexity and distribution constants of thorium complexes. Dyrssen David), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 753—758 (англ.)

Для объяснения поведения различных реагентов (оксихинолин, купферон, ацетилацетон и др.) недостаточно сравнение их констант кислотной диссоциации и относительной прочности 5-, 6- и 4- членных циклов; обсуждено влияние размеров циклов, вращения иона аддендa, поляризации и других факторов на свойства внутрикомплексных соединений Th^{4+}. А. Зозуля

23354. **Исследование образования сложных комплексов экстракционным методом. Рюдберг** (Studies on the formation of composite complexes by means of an extractive technique. Rydberg Jan), Recueil. trav. chim., 1956, **75**, № 6, 737—742 (англ.)

Краткое изложение описанного ранее (РЖХим, 1956, 29274) метода исследования комплексообразования с использованием экстрагирования и полученных результатов для систем Th^{4+} или U (VI) — органич. р-ритель — H_2O — ацетилацетон. А. Зозуля

23355. **Применение экстракционного метода к исследованию внутрикомплексных соединений тория. Дюшeн** (The application of solvent extraction to the study of chelate complexes of thorium. Dyrssen Margareta), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 748—752 (англ.)

Ранее описанный метод расчета констант образования (РЖХим, 1956, 642) применен к внутрикомплексным соединениям Th^{4+} с органич. к-тами. А. Зозуля

23356. **Экстракция «из жидкости в жидкость» в неорганическом анализе. Обзор практического применения метода, в частности в металлургическом анализе. Уэст** (Liquid-liquid extraction procedures in inorganic analysis. A review of practical applications with particular reference to metallurgical analysis. West T. S.), Metallurgia, 1956, **53**, № 316, 91—93, 95—96; № 317, 132—134; № 318, 185—188; № 319, 234—236, 240; № 320, 292—294; **54**, № 321, 47—51; № 322, 103—106 (англ.)

Обзор методов экстракции Cu, Ag, Au, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, РЗЭ, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, Pb, Ge, Cr, Mo, W, U, Mn, Tc, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os, V, Nb, Ta, As, Sb. Bi, минер. к-т и P, а также методов разделения CN^- и SCN^-, Br_2 и J_2. Библ. 150 назв. А. Бусев

23357. **Химический анализ и разделение методами экстракции. III. Экстрагирование молибдена из солянокислого раствора простыми и смешанными растворителями. IV. Экстрагирование железа и молибдена из смешанных растворов. Ямамото** (抽出法を用いる化學的分析および分離の研究. 第3 報. モリブデンの有機抽出劑による抽出. 第4 報. Fe, Mo 混合溶液の抽出について. 山本作次郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 4, 417-423; 1956, **77**, № 5, 713-716 (япон.) Сообщение II см. РЖХим, 1955, 55370.

23358. **Исследование в области аналитической химии с использованием метода хроматографии на фильтровальной бумаге. XVII. Разделение анионов IV группы методом хроматографии на бумаге. XVIII. Одновременное разделение щелочных и щелочноземельных элементов методом хроматографии на бумаге.**

Накано, Симада (**ロ紙による分析化學の研究. 第17報. ペーパークロマトグラフ法による陰イオン第4属の分. (第18報) ペーパークロマトグラフ法によるアルカリおよびアルカリ土類元素の一齊分離. 仲野尚一, 島田貞子**), **日本化學雜誌,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 6, 833—836; 836—839 (япон.)

Сообщение XVI см. РЖХим, 1957, 19483.

23359. **Разделение химических элементов. Маркес, Гранде** (Separação de elementos químicos. Marques Branca Edmee, Grade Maria Regina), Ciencias, 1956, **21**, № 3, 405—411 (порт.)

Для отделения Ti и Zr от Fe предложено использовать ионообменник амберлит IR-105, а для оценки результатов — спектрофотометр. Колонку высотой 35, диам. 0,8 *см* заполняли смолой и промывали 6 н. HCl, пропускали анализируемый р-р (употребляли р-ры TiO_2, ZrO_2 и $Fe(OH)_3$ в 2 н. $HClO_4$) и элюировали 6 н. р-ром HCl (скорость элюирования 14,8—21,3 *мл/час*). В I-й фракции элюата (40 *мл*) практически находилось все $Fe(3+)$; максим. кол-во $Ti(4+)$ было обнаружено во фракциях 90 и 135 *мл*; для полного вымывания Ti достаточно собрать 140 *мл* элюата. Т. Леви

23360. **Использование метода хроматографии в паровой фазе для приготовления чистых материалов. Поллард, Харди** (The application of vapour—phase chromatography to the preparation of pure materials. Pollard F. H., Hardy C. J.), Chemistry and Industry, 1956, № 23, 527—528 (англ.)

Метод хроматографии в паровой фазе применен для быстрого контроля качества дистиллатов из колонок фракционированной дистилляции. Фракции этилнитрата (I) отбирали каждую 20 мин., и пробы по 10 *μл* анализировали в распределительной колонке с 2 *г* динонилфталата на кизельгуре при 27°. Разделение C_2H_5OH, I и примесей (*н*- или *изо*-C_3H_7OH) продолжалось 20 мин. Для получения чистого I в качестве элюента употребляли N_2(30 *мл/мин*). Описанным методом из 5 порций I по 200 *μл* получено 1,05 *г* чистого I. Для получения чистой HCOOH использовали колонку из 39 *г* целита 545 и 14,6 *г* динонилфталата; в колонку вносили 400 *μл* HCOOH с примесями воды и вели элюирование при помощи N_2. Т. Леви

23361. **Применение инфракрасного спектрофотометра при хроматографировании газов. Либерти, Коста, Паулуцци** (Applicabilità dello spettrofotometro I. R. quale rivelatore nella cromatografia di gas. Liberti A., Costa G., Pauluzzi E.), Chimica e industria, 1956, **38**, № 8, 674—677 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Аппаратура для анализа газов состоит из приборов для очистки газа, наполненных KOH и натронной известью, маностата Траппеля, прибора для измерения скорости пропускания газа, газометрич. бюретки емк. 2 *мл*, хроматографич. колонки (длина 25 *см*, внутренний диам. 6 *мм*), наполненной слоем (22 *см*) силикагеля (100—200 меш), печки на 700° с кварцевой трубкой длиной 24 *см* и ИК-спектрофотометра Перкина—Эльмера (модель 12С). Фракции низкомолекулярных углеводородов (I) (0,2 до 0,5 *мл*) анализируют в полиэтиленовой камере (внутренний диам. 15 *мм*, толщина стен 5 *см*). При определении используют характерные спектры I или сжигают I и определяют конц-ию CO_2 при 2336—2367 $см^{-1}$. Погрешность метода ~2%. Н. Т.

23362. **Серийное определение усваиваемых микроэлементов почвы — меди, цинка, кобальта и никеля методом хроматографии на бумаге. Бёниг, Хейгенер** (Die serienmäßige Bestimmung der verfügbaren Mikronährstoffe Kupfer, Zink, Kobalt und Nickel im Boden unter Anwendung der Papierchromatographie. Bönig G., Heigener H.), Landwirtsch. Forsch., 1956, **9**, № 2, 89—96 (нем.; рез. англ.)

Для получения почвенной вытяжки навеску измельченной (<2 *мм*) почвы обрабатывают 0,1 н. HCl в течение 1,5 часа на трясучке, полученную вытяжку для извлечения Cu, Co, Zn (и части Ni) экстрагируют при pH 8,3 в присутствии избытка цитратного буферного р-ра хлороформным р-ром дитизона; остаток Ni извлекают при pH 8,0 в форме диметилглиоксимата также хлороформом. Полученные экстракты дитизонатов и диметилглиоксимата объединяют, $CHCl_3$ отгоняют и комплексы разрушают обработкой HNO_3 или $HClO_4$ при нагревании. Металлы переводят выпариванием с HCl в хлориды, растворяют в 6 н. HCl и разделяют методом радиальной хроматографии на бумаге Шлейхер и Шюлль 2093 а. В качестве р-рителя употребляют смесь ацетон-этилацетат-H_2O-HCl, уд. в. 1,19 (45 : 45 : 5 : 5). Zn, Cu Co и Ni идентифицируют на высушенной и обработанной NH_3 хроматограмме опрыскиванием 0,1%-ным спирт. р-ром ализарина, рубеановодородной к-ты и салицилальдоксима (1 : 1 : 1). Соответствующие секторы хроматограммы вырезают, озоляют и в р-рах золы определяют фотометрически Cu в форме продукта взаимодействия с рубеановодородной к-той, Co — с нитрозо-R-солью, Zn — с цинконом, Ni — с диметилглиоксимом. Описанный метод дает более точные результаты и требует меньшей затраты времени, чем микробиологический. Т. Леви

23363. **Определение микроэлементов почвы — меди, кобальта, цинка, никеля и молибдена в растительном материале методом хроматографии на бумаге. Бёниг** (Beitrag zur Bestimmung der Mikronährstoffe Kupfer, Kobalt, Zink, Nickel und Molybdän in pflanzlichem Material unter Anwendung der Papierchromatographie. Bönig G.), Landwirtsch. Forsch., 1956, **9**, № 2, 97—100 (нем.; рез. англ.)

В отсутствие Ni высушенную навеску растительного материала озоляют при 450° и обрабатывают конц. H_2SO_4. Золу обрабатывают HF для удаления SiO_2, остаток употребляют для определения Mo, Zn, Co и Cu. В присутствии Ni высушенную навеску обрабатывают конц. HNO_3 с добавкой конц. H_2SO_4. Остаток после удаления SiO_2 при помощи HF растворяют в горячей разб. HCl, р-р фильтруют (р-р А). Для определения Mn аликвотную порцию р-ра А (соответствующую 1—2 *г* анализируемого в-ва) кипятят с 10 *мл* конц. H_2SO_4 и определяют Mn колориметрически в форме MnO_4^-. Остаток р-ра разбавляют (до 300—400 *мл*), добавляют цитратный буферный р-р с pH 8,3 и экстрагируют Cu, Co, Zn и Ni р-ром дитизона или диметилгликсима (при pH 8,0) в $CHCl_3$. Комплексы разрушают и определяют металлы, как было описано ранее (см. пред. реф.). К р-ру, освобожденному от Cu, Co, Zn и Ni, добавляют 0,06%-ный р-р метилового фиолетового, H_2SO_4 до pH 0,2—0,5, добавляют 6%-ный р-р купферона и экстрагируют купферонат Mo хлороформом. Р-ритель отгоняют, комплекс разрушают обработкой конц. HNO_3, с добавкой 70%-ной $HClO_4$, остаток растворяют в смеси HCl-HNO_3, хроматографируют радиальным методом (р-ритель — смесь 40 *мл* 96%-ного C_2H_5OH + 10 *мл* HCl, уд. в. 1,19 + 50 *мл* воды), идентифицируют и после озоления соответствующего сектора хроматограммы определяют фотометрически в форме р-ра комплекса Mo с дитиолом в *изо*-$C_5H_{11}OH$. Погрешность определения указанных элементов <5%. Т. Леви

23364. **Потенциометрическое титрование в неводных растворах с использованием биметаллических электродов. Новак.** Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 5, 1271—1277 (рез. нем.)

См. РЖХим, 1956, 43470.

23365. **Анализ небольших количеств металлов и сплавов электрорастворением и электрофорезом. Браун, Керк** (Identification of minute amounts of metals and alloys by electrosolution and electrophoresis.

Brown Charlotte L., Kirk Paul L.), Mikrochim. acta, 1956, № 11, 1593—1599 (англ.; рез. нем., франц.)

Описано электролитич. растворение небольших кол-в металлов и сплавов и определение составляющих их элементов электрофорезом с последующей идентификацией посредством комбинированных капельных р-ций. Дана схема прибора для электрорастворения при 90—100 *в* и 20—40 *ма* (продолжительность процесса 0,5—1 мин.). Электрофорез на бумаге проводят при 350—400 *в* и 50 *ма* в течение 40 мин. Влажную полоску бумаги обрабатывают парами аммиака и опрыскивают спирт. смесью 8-оксихинолина и койевой к-ты. Быстро подсушивают и исследуют визуально и в УФ-лучах. Затем пятна смачивают р-ром дитизона в CCl_4 для выявления присутствия других элементов и опрыскивают спирт. р-ром эриохрома черного Т. Приведена таблица цветных р-ций для Al, Sb, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Ni, Sn и Zn. Метод позволяет оперировать с микроколичествами металлов или использовать дефектные места металлов. Г. Бергман

23366. Кондуктометрическое титрование диметилглиоксимом. Холл, Гибсон, Филлипс, Уилкинсон (Conductometric titrations with dimethylglyoxime. Hall James L., Cibson John A., Jr, Phillips Harold O., Wilkinson Paul R.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1504—1505 (англ.)

Изучены условия применения кондуктометрич. метода (включая ВЧ-титрование) для определения конца титрования разб. (0,005 *M*) р-ров диметилглиоксима р-ром $NiSO_4$. Установлено, что метод применим для стандартизации р-ров диметилглиоксима. Р. Моторкина

23367. Внутренние стандарты в флуоресцентной рентгеновской спектроскопии. Адлер, Акселрод (Internal standards in fluorescent X-ray spectroscopy. Adler I., Axelrod J. M.), Spertrochim. acta, 1955, 7, № 2, 91—99 (англ.)

С помощью двухканального флуоресцентного рентгеновского спектрометра со счетчиками Гейгера и кристаллом LiF исследовалось влияние третьих элементов, присутствующих в анализируемом образце, на результаты определения содержания в нем пар элементов: Mo, Nb; Ge, As; Co, Ni; Cr, Mn и Tl, Th. Такое влияние обнаружено во всех случаях, когда аналитич. K_α-линии элементов первых четырех пар находятся вблизи краев поглощения $L_{I,II,III}$Pb, KCu, KMn и $L_{I,II,III}$Sn. Однако отношение интенсивностей K_α-линий соответствующих элементов в паре практически не зависит от присутствия в образце третьих элементов. Аналогичное влияние обнаружено также в том случае, когда между краями поглощения L_{II}Tl и L_{III}Th; KGe и KAs; KCo и KNi; KCr и KMn располагаются соответственно эмиссионные линии K_αZn, K_αSe, K_αCu и K_αFe. При этом отношение интенсивностей соответствующих элементов в паре уже не остается постоянным, а зависит от содержания третьих элементов. Приведены кривые зависимости интенсивности аналитич. линий, анализируемых элементов от содержания в образце третьих элементов, иллюстрирующие указанный эффект. Рассмотрена также зависимость данных анализа от размеров зерен анализируемого в-ва и даны рецепты приготовления достаточно гомог. образцов. Р. Баринский

23368. Количественное определение тория и урана в растворах методом флуоресцентного рентгеноспектрального анализа. Пиш, Хафман (Quantitative determination of thorium and uranium in solutions by fluorescent X-ray spectrometry. Pish George, Huffman Audrey A.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1875—1878 (англ.)

К 10 *мл* анализируемого р-ра добавляют 1 *мл* р-ра внутреннего стандарта (при анализе водн. р-ров внутренним стандартом служит Sr, а при анализе р-ров в органич. р-рителе — 40% трибутилфосфата и 60% алифатич. разбавителя — бромбензол) вносят в держатель для жидких проб и снимают показания, рассчитывая поправку на фон по ур-нию $I(A) = A - B$ и $I(S) = S - B$, где $I(A)$ и $I(S)$ — интенсивности флуоресцентного излучения соответственно для определяемого элемента и внутреннего стандарта, *A*, *B*, *S* — скорости счета в имп/сек соответственно для определяемого элемента, фона и внутреннего стандарта. Конц-ию Th и U вычисляют по ур-нию $[A] = DR$, где $[A]$ — конц-ия элемента в *мг/мл*, *R* — соотношение интенсивностей $I(A)/I(S)$, $D = \Delta[A]/\Delta R$. Зависимость между соотношением интенсивностей и конц-ией элемента в водн. р-ре прямолинейна при 10—240 *мг/мл* Th и 5—50 *мг/мл* U; при 1—10 *мг/мл* Th и 1—5 *мг/мл* U воспроизводимость результатов $\sim 5\%$. При анализе р-ра в органич. р-рителе указанная зависимость прямолинейна при 2—45 *мг/мл* Th и 0,2—4,5 *мг/мл* U. Описанный метод применим для определения элементов с атомным номером > 22. Т. Леви

23369. Химический анализ тонких пленок эмиссионным рентгеноспектральным методом. Родин (Chemical analysis of thin films by X-ray emission spectrography. Rhodin T. N.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1857—1861 (англ.)

Метод эмиссионного рентгено-спектрального анализа использован для колич. анализа тонких (~ 100 А), полученных путем испарения в вакууме, пленок железа, никеля, хрома и нержавеющей стали марок 304, 316 и 347 на подложке из полиэфира Милара, обладающего низкой способностью к рассеянию рентгеновских лучей. Изучены также окисные пленки, образовавшиеся в результате пассивирования указанных марок стали и атмосферного окисления. Чувствительность (при употреблении W-лампы, при напряжении 50 *кв*, силе тока 35 *ма*; кристалл из LiF) определения Ni, Fe и Cr составляет, соответственно, 0,037, 0,061 и $0{,}175 \cdot 10^{-6}$ *г/см²*. Результаты анализа металлич. и окисных пленок (толщиной 300 А) описанным и микрофотометрич. методами совпадают. Т. Леви

23370. Рентгеноспектральный метод определения ванадия и никеля в кубовых остатках и в сырье для загрузки. Дейвис, Хок (X-ray spectrographic method for the determination of vanadium and nichel in residual fuels and charging stocks. Davis Elwin N., Hoeck Barbara Cross), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1880—1884 (англ.)

Навеску анализируемого материала (20 *г* сырья для загрузки или 5—10 *г* кубового остатка) обрабатывают равным объемом конц. H_2SO_4, нагревают до образования твердого кокса и до удаления паров SO_3 и выдерживают полученный кокс при 500° до сгорания всего С. Охлаждают, добавляют каплю разб. HNO_3 (1 : 1) и 2—3 *мл* воды и нагревают до растворения золы. Р-р разбавляют до 5 или 10 *мл*, 0,5 *мл* р-ра наносят на часовое стекло, обработанное десикотом, р-р выпаривают под ИК-лампой (250 *вт*, на расстоянии ~ 150 *мм*), помещают стекло в держатель и вращают при освещении рентгеновскими лучами; измеряют интенсивность флуоресцентного излучения для линий *K* V, Ni и Fe. При соотношении Fe : Ni > 10, Fe предварительно маскируют в форме роданидного комплекса. Измерения ведут с W-лампой, при напряжении 50 *кв*, силе тока 45 *ма*, с кристаллом из LiF; скорость вращения пробы 30 об/мин. Результаты определения V и Ni описанным и полярографич. методом удовлетворительно совпадают. Т. Леви

23371. Спектральный анализ с угольной дугой постоянного тока. Аддинк (Spectrochemical analysis

by means of the d. c. carbon arc. Addink N. W. H.), Appl. Spectroscopy, 1956, **10**, № 3, 128—137 (англ.)

Изложен метод колич. анализа порошкообразных в-в, не требующий применения эталонов. Из неглубокого кратера угольного электрода полностью испаряют 5 *мг* в-ва в дуговом разряде постоянного тока. Благодаря ничтожному кол-ву испаряющегося в-ва т-ра дуги не зависит от свойств пробы. Скорость испарения поддерживают в средних пределах, применяя различную полярность нижнего электрода и добавляя порошок SiO_2 и никеля. Щель спектрографа освещают средней частью дугового облака. Фотопластинки обрабатывают так, что $\gamma = 1$. В качестве аналитич. линий используют неинтенсивные линии без самопоглощения. Принято, что S линий, равная 0,3, соответствует I, равной 4. S линий переводят в I, фон учитывают. Контрольная дуга служит указателем воспроизведения условий испарения в-в и процесса регистрации спектров; дугу получают, сжигая при тех же условиях 5 *мг* порошка Fe. S линий Fe 2645,42; 2667,91; 2883,7 и 2815,50 A должна быть равной 0,3. Величина K для этих линий принята равной 25 и, следовательно, конц-ия Fe равна 100%. Спектры такой дуги снимают на каждой пластинке. Если конц-ия Fe не равна 100%, то вводят пропорциональную поправку в интенсивность всех аналитич. линий. Определены и сведены в таблицу величины K для различных линий 40 элементов. Анализ состоит в измерении величин I, введении поправок, если C_{Fe} не равна 100% и в определении C_x. Т. Гуревич

23372. Некоторые применения макрообъемной техники в эмиссионном спектральном анализе и металлургии.. Херуиц (Some applications of the microvolume technique to emission spectrochemistry and metallurgy. Hurwitz J. K.), Appl. Spectroscopy, 1956, **10**, № 3, 124—128 (англ.)

Путем одновременного горизонтального передвижения образца относительно неподвижного контрэлектрода и вертикального передвижения пластинки спектрографа получают спектрограмму, у которой изменения интенсивности вдоль спектральных линий определенных элементов соответствуют изменениям конц-ий этих элементов вдоль анализируемого образца. Спектр возбуждают в разряде низковольтной искры от генератора *multisource* (2 *μ ф*, 50 *μ гн*, 10 *ом*) при включении образца анодом и фотографируют на спектрографе E-492 при ширине щели 0,025 *мм*. Если искровой разряд на поверхности образца имеет конечную величину 2 *г*, а пластинка движется в R раз быстрее, чем образец, и изображение щели спектрографа на пластинке L, то перемещение образца на ширину искрового объема 2 r соответствует на спектрограмме величине развертки: $2\,Rr + L$. Поэтому резкий скачок конц-ии в образце от X_1 к X_2 при указанных условиях регистрации «расплывается» по длине спектральной линии на $2\,Rr + L$. При учете конечной высоты щели микрофотометра K и его увеличения M диаграмма фотометрируемого участка спектральной линии, соответствующего перемещению образца на величину 2 r, состоит из центральной зоны длины 2 Rr, промежуточной зоны длины L и крайних зон величиной K/M, соответствующих высоте участка спектра, спроектированного на щель микрофотометра. Наблюдаемая конц-ия C на такой зонной спектрограмме в точке s, отсчитываемой от границы между зонами L и K/M, выражается теоретически (J. Opt. Soc. America, 1952, **42**, 484) следующим образом:

$$C = M / K \int_{s-K/2M}^{s+K/2M} \left[A_0 + B_0 S + C_0 \int_{b_1}^{b_2} g(b)\, db \right] ds;$$

где A_0, B_0 и C_0 — линейные функции X_1, X_2, R, r и L; b_1 и b_2 — линейный функции S, L, R и r; $g(b)$ — часть искрового объема по одну из сторон от границы скачка конц-ии как функция расстояния от центра кратера до границы. Для включения, ограниченного с двух сторон, наблюдаемая конц-ия выражается:

$$C = M / K \int_{s-K/2M}^{s+K/2M} \left[A_0 + B_0 s + C_0 \times \times \left\{ \int_{b_1}^{b_2} g(b)\, db - \int_{b'_1}^{b'_2} g(b)\, ab \right\} \right] ds. \quad (1)$$

Величина интеграла $\int_{b_1}^{b_2} g(b)\, db$ вычисляется по таблицам при предположении, что искровой объем на поверхности образца имеет форму параболоида вращения. Радиус искрового кратера r составляет при выбранной скорости перемещения образца 2,4 *мм/мин*, $R = 3{,}36$ и $L = 1 - 2$ *мм* для тугоплавких материалов (сталь, латунь) ~ 0,3 *мм*, а для легкоплавких (висмут) ~ 1 *мм*. Теоретич. предположения проверены на искусственно приготовленных образцах стали, составленных из пластин с различным содержанием Cr. Результаты расчета конц-ий C по ф-ле (1) совпали с эксперим. данными. При размерах включений, меньших ширины искрового кратера, результаты анализа дают заниженную величину конц-ий, что и ожидалось теоретически. Истинную конц-ию элемента во вкраплении можно определить по ф-ле (1). Микрообъемную технику спектрального анализа применили также для изучения диффузии в металлах и для уменьшения эффекта обыскривания при анализах металлов и сплавов. Б. Львов

23373. Пламеннофотометрическое исследование молекулярных спектров. I. Пламеннофотометрическое поведение солей меди. II. Пламеннофотометрическое исследование борной кислоты. Пунгор, Конкой-Тере (Molekulasávokon mért emissziók lángfotometriás vizsgálata. I. Réz-sók lángfotometriás sajátságai. II. A bórsav lángfotometriás vizsgálata. Pungor Ernő, Konkoly Thege Ilona), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 7, 228—231; 231—234 (венг.; рез. нем.)

I. Изучено влияние различных анионов на молекулярную эмиссию CuO. Для снятия спектров употребляли водородно-кислородное пламя. Сняты спектры эмиссии Cu (в форме $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) в видимой части спектра в присутствии SO_4^{2-}, CH_3COO^- и ClO_4^-. Характер спектра остается постоянным, абс. величина эмиссии меняется. Между эмиссией и конц-ией Cu существует приблизительно линейная зависимость. Показано, что некоторые анионы ClO_4^- и CH_3COO^- не только повышают эмиссию, но и выпрямляют кривую зависимости от конц-ии. Эмиссия аммиаката сходна с эмиссией $CuSO_4$. Изучены спектры эмиссии в присутствии спиртов, а также спирта и $HClO_4$. При ~ 13% спирта наблюдается максимум эмиссии.

II. Сняты спектры H_3BO_3 при употреблении в качестве р-рителей воды и водн. р-ров HCl, CH_3OH, C_2H_5OH в области 440—570 *mμ*. Характер спектров был во всех случаях сходным. Изучена зависимость между эмиссией H_3BO_3 и конц-ией спирта; подтверждено различие в поведении CH_3OH и C_2H_5OH. Установлено, что образование сложных эфиров не вызывает повышения эмиссии, последняя зависит от поверхностного натяжения, вязкости и теплоты сгорания спирта. Применение CH_3OH не рекомендуется. Присутствие H_2SO_4 снижает величину эмиссии H_3BO_3 в спирт. р-ре. Изучено влияние анионов; Cl^- и SO_4^{2-} не влияют на эмиссию, ClO_4^- повышает ее. NaOH снижает эмиссию, так как инактивирует часть H_3BO_3; при изменении конц-ии NaOH появляется максимум эмиссии. Высказано предположение, что эмиссия H_3BO_3 обусловлена не молекулой B_xO_y, а радикалом B — OH. И. Криштофори

23374. Фотометрическое изучение цветной реакции нитропруссида натрия с сульфитами и сульфидами. Дворжак, Бехт, Рейттер, Руф (Photometrische

Untersuchung der Farbreaktionen von Natriumnitroprussiat mit Sulfiten und Sulfiden. Dworzak R., Becht K. H., Reitter L., Ruf E.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **285**, № 3-6, 143—155 (нем.)

Спектрофотометрическим изучением системы Na_2SO_3 (**I**) — нитропруссид Na (**II**) с общей конц-ией солей 0,2 *моль/л* установлено образование двух окрашенных и значительно диссоциирующих комплексов с отношением **II** : **I** = 1 : 1 и 1 : 2. Константы диссоциации комплексов соответственно равны $6{,}7 \cdot 10^{-2}$ и $4 \cdot 10^{-1}$, коэфф. экстинкции при 546 *мμ* 37,6 и ~ 48. Р-ция между **I** и **II** использована для фотометрич. определения сульфитов и нитропруссидов. В системе Na_2S (**III**) — **II** с общей конц-ией компонентов 0,003 *моль/л* установлено образование комплекса состава 1 : 1. При повышении конц-ии компонентов до 0,005 *моль/л* образуется 2-й комплекс с отношением **II** : **III** = 1 : 2. Константы диссоциации комплексов соответственно равны $\sim 10^{-5}$ и $\sim 5 \cdot 10^{-6}$, коэфф. экстинкции 1500 и 2500. Р-ция между **II** и **III** использована для фотометрич. определения малых кол-в сульфидов. Многие органич. соединения, содержащие SH-группу, образуют с **II** в слабощел. р-рах соединения фиолетового цвета. Аналогичные соединения с **II** образует и цистеин; приблизительные значения констант диссоциации его комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2 соответственно равны $5 \cdot 10^{-4}$ и $1{,}5 \cdot 10^{-4}$, коэфф. экстинкции ~ 2500 и ~ 3000. Н. Полянский

23375. Применение метода спектрометрии в инфракрасной области для исследования водных растворов. Потс, Райт (Quantitative infrared absorption apectroscopy in water solution. Potts W. J., Jr, Wright Norman), Anolyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1255—1261 (англ.)

Методом колич. спектрометрии в ИК-области с применением воды в качестве р-рителя удовлетворительные результаты получены при использовании тонких кювет (0,027 *мм*) с окошками из BaF_2. Для выполнения измерений в области 6,5—10 μ на двулучевом спектрометре на пути луча сравнения помещают кювету с водой или (что предпочтительнее) соответствующий фильтр; спектрометр устанавливают на 6,1 μ. Для компенсации потерь энергии за счет поглощений водой и фильтром входную и выходную щели монохроматора увеличивает в $\sqrt{1/T}$ раз, где *T* — светопропускание воды в области 6,5—10 μ. Описанный метод применен для определения Na-солей 2-хлорпропионата, 2,2-дихлорпропионата и 2,2,3-трихлорпропионата, этиленгликоля, диэтиленгликоля (~ 10%-ные водн. р-ры), смеси этиленгликоля и диэтиленгликоля (водн. р-р, содержащий по 5% каждого из спиртов), фенола (~ 5%-ный р-р в воде), ацетона, диоксана и C_2H_5OH (10%-ные водн. р-ры), *d*-валина (2%-ный водн. р-р) и центрифугированной плазмы кровяной сыворотки. Т. Леви

23376. Анализ продажного диэтилэтилмалоната по инфракрасным спектрам поглощения. Уошберн, Браунелл (Infrared analysis of commercial diethyl ethylmalonate. Washburn W. H., Brownell Wm. B.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1812—1813 (англ.)

Пробы (7,0 *мл*), содержащие 70—100% диэтилэтилмалоната (**I**), 0—15% диэтилмалоната (**II**) и 0—15% диэтилдиэтилмалоната (**III**), смешивали с 3,0 *мл* CS_2 и измеряли поглощение р-ра на ИК-спектрометре Перкина — Эльмера 12 С, применяя NaCl-кюветы (р-р сравнения CS_2). Анализ проводили по калибровочным кривым при λ = 11,18 (**I**), 11,85 (**II**) и 13,51 μ (**III**). Погрешность 1—2%. Р. Васильев

23377. Качественный анализ по масс-спектрам. I. Пики от М/*е* 12 до М/*е* 27. II. Пики от М/*е* 28 до М/е43. Араки(質量スペクトルによる定性分析法·第1報. M/e12—27にピークを與える化合物について. 荒木峻),分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 5, 294—299; 1956, **5**, № 4, 224—228 (япон.; рез. англ.)

I. Пики, полученные при изучении масс-спектров М/*е* 12—27, сравниваются по логарифмич. номеру (pP), который является характерной величиной для различных атомных группировок. Получены следующие результаты: метильная группа в области М/*е* 12—15 дает нисходящие выпуклые кривые; область М/*е* 19 может быть применена для открытия спиртов; в области М/*е* 24—27 можно открывать различные атомные группировки (приведены условия, при которых М/*е* 25 может быть принят за стандарт). Приведены значения pP при разных величинах М/*е* для атомных группировок C_2H_5, C_2H_4, $CH_2 : CH$ и др. Д. Васкевич

II. Изучен спектр М/*е* 28—43. Органич. соединения (за исключением углеводородов), дающие пики М/*е* 28—31 (№ 2, группа *в*), подразделяются на 2 группы: соединения, имеющие максимум при М/*е* 31 (в основном, первичные спирты); остальные соединения, имеющие максимум при М/*е* 29, каждое из указанных соединений может быть определено из N-образной кривой. Пики с М/*е* 36—39 (№ 3, группа *а*) расшифрованы экспоненциальными кривыми — (логарифм отношения пика М/*е* 36 к пику М/*е* 39 обозначен через pP_{36}), при М/*е* 39, взятой за стандарт, $-{}^1/_2 pP_{36} = -pP_{37} = 0{,}7 \sim 1{,}2$, $pP_{37} < pl_{38}$. На этой основе возможна классификация соединений. Соединения, дающие пики с М/*е* 40—43 (№ 3 группа *в*) и содержащие цепочку ССС, характеризуются максимумом на N-образной кривой при М/*е* 43; в случае соединений, содержащих группировки СОС (или ССО), получается восходящая кривая; среди соединений с С : С · С пик М/*е* 41 давал особенно большие значения. Л. Любитов

23378. Быстрый нейтронный активационный анализ. Кремний и алюминий. Тернер (Fast neutron activation analysis. Silicon and aluminum. Turner Stanley E.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 9, 1457—1459 (англ.)

Si определяют по активности Al^{28}. В качестве источника нейтронов при бомбардировке Si используют р-цию дейтерий — тритий. Активность образца измеряют с помощью дискриминатора для учета γ-лучей с энергией > 1 *Мэв*, чтобы исключить регистрацию излучения Mg, получаемого из Al. Ток на мишени поддерживают на уровне ~ 30 *μа*; время облучения ~ 30 сек. Для контроля потока нейтронов одновременно с образцом облучают монитор, содержащий известное кол-во Si. Применением образцов одинаковой величины исключают необходимость введения поправки на активности на самопоглощение. Cr, P и Pr мешают определению. Кол-во Al определяют по активности Na^{24}. Время облучения 1,5 часа при потоке $5 \cdot 10^7$ *нейтрон см²/сек*. В качестве монитора облучают 1,00 *г* Al_2O_3. Разбавителем служит $K_2Cr_2O_7$. Измерение активности проводят через 2 часа после облучения (для распада Al^{28} и Mg^{27}). Определению Al мешают Mg и Fe. Точность метода 5% для образцов, содержащих 0,4 *г* или более SiO_2 и 0,5 *г* или более Al_2O_3. В. Шубко

23379. Радиометрическое титрование цинка и меди. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Демина Э. А., Шапошникова М. И., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 10, 1143—1149

Разработаны методы радиометрич. титрования Zn по р-ции с ферроцианидом K (**I**) и тетрароданомеркуроатом аммония (**II**) и метод раздельного определения Cu и Zn в случае одновременного их присутствия. Для определения Zn по р-ции с **I** в несколько пробирок вводят одинаковые объемы р-ра Zn, добавляют по 1 *мл* р-ра изотопа Zn^{65}, подкисляют каплей HCl (1 : 1), разбавляют таким кол-вом воды, чтобы после добавления необходимого кол-ва р-ра **I** общий объем равнялся

3 *мл*, и прибавляют р-р **I** (от 0 до 1 *мл*). Осадок центрифугируют, наносят 0,2 *мл* центрифугата на фильтры, высушивают и определяют активность. Для определения Cu и Zn необходимо установить начальную активность, активность при неполном осаждении Cu и активность в двух точках при частичном осаждении Zn. Аналогичным образом определяют Zn по р-ции с **II** (в качестве радиоактивного индикатора используют Hg^{103} в **II** Zn^{65}). Осуществлено также титрование Zn р-ром **II** в присутствии неизотопного индикатора Co^{60}, который изоморфно соосаждается с тетрароданомеркуроатом Zn. Разработанные метода применены для определения Zn и Cu в латуни, бронзе и магниевых сплавах. В. Шубко

23380. Измерение энергии мягкого излучения. К е р т и с, Х е й д (Routine energy measurements of soft radiations. C u r t i s M. L., H e y d J. W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1073—1076 (англ.)

Описаны способы идентификации радиоизотопов в смеси друг с другом путем измерения энергии излучения методом поглощения. На примере анализа кривых поглощения для P^{32}, C^{14}, Ni^{63}, Fe^{55}, смеси RaE, RaF и RaD, смеси Ni^{63} и S^{35} и смеси Fe^{55} и Fe^{59} показана возможность измерения энергии мягкого β-излучения в присутствии α-частиц. Ф. Судаков

23381. Лабораторный метод анализа радиоактивного газа с мягким излучением ($C^{14}O_2H_1^3$). Т ю р и к о в Г. С., Ф е д о т о в Н. А., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 10, 1201—1202

Описан метод определения изотопов с малой энергией излучения, для которых непригодны обычные счетчики. В этих случаях изотопы вводят внутрь счетчика в виде газа. Необходимо учитывать характер взаимодействия этого соединения со стенками счетчика. Разработан метод дозирования, способ подачи радиоактивного элемента внутрь счетчика и конструкция счетчика. Состав газа для наполнения: 90% аргона и 10% паров этилового спирта при общем давлении в счетчике 100 *мм* рт. ст. Плато 1050—1250 *в*, наклон плато 1—2%. Скорость счета пропорциональна конц-ии введенного активного газа. Миним. кол-во активного газа, которое может быть зарегистрировано счетчиком, равно 10^{-9} *кюри* или 10^{-14} моля трития. После проведения измерений газ из счетчика откачивается в течение 15 мин. Для массовых измерений применяют «гребенку», состоящую из нескольких счетчиков В. Шубко

23382. Каталитические методы анализа. XX. Микроопределение селена при помощи метиленового синего и сульфида натрия. Г о т о, И к э д а, Х и р а я м а. XXI. Быстрое определение вольфрама в железе и стали. Г о т о, И к э д а (Catalytic analysis. XX. Microdetermination of selenium with methylene blue and sodium sulfide. G o t o H i d e h i r o, I k e d a S h i g e r ô, H i r a y a m a T a d a s h i. XXI. Rapid determination of tungsten in iron and steel. G o t o H i d e h i r o, I k e d a S h i g e r ô), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1953, **A5**, № 1, 34—36; 37—41 (англ.)

XX. Изучен метод определения Se, основанный на использовании каталитич. влияния Se на р-цию между метиленовым синим и Na_2S. При употреблении 3,5 *мл* 0,1550 н. Na_2S и 0,4 *мл* 0,025%-ного р-ра метиленового синего определяют 2—14 γ Se при 20° и 5—50 γ Se при 15°.

XXI. Для определения 0,1—0,7% W в железе и стали применен метод, основанный на использовании каталитич. влияния W на р-цию между малахитовым зеленым и Ti (3+). Присутствие < 10—15 *мг* P, Ni, Co, Mn и Cr не мешает; Mo и V мешают. Ф. Судаков

23383. Микроанализ методом ядерного магнитного резонанса. С э к и (原子核の磁氣で微量分析. 關利正), 科學朝日, Кагаку, асахи, 1956, **16**, № 9, 36—39 (япон.)

23384. Измерение диэлектрической постоянной в аналитической химии. В о л ь ф (Dielektrizitätskonstanten-Messungen in der analytischen Chemie. W o l f S i e g f r i e d), Chemiker-Ztg, 1956, **80**, № 17, 552—557 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Обзор. Библ. 34 назв. Т. Леви

23385. Применение микрохимических методов анализа в судебной химии. В а н ь и н а (The application of microchemistry in forensic chemistry. V a g n i n a L i v i o L.), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 221—225 (англ.; рез. франц., нем.)

Описано применение микрохим. методов для идентификации крови и биологич. жидкостей, красок, волос и волокон, наркотиков и лекарственных в-в, осколков стекла и почвы, а также для исследования пыли, пятен, взрывчатых в-в, металлов, хим. ускорителей, ядовитых смесей, табака и напитков. Т. Леви

23386 К. Руководство по количественному анализу. И с и б а с и (定量分析實驗指針. 石橋雅義. 富山房. 310頁, 480圓), «Томияма-бо», 1954, 310 стр., 480 иен (япон.)

23387 П. Метод потенциометрического титрования. П ф р е н г л е (Verfahren zur potentiometrischen Titration. P f r e n g l e O t t o) [Chemische Fabrik Budenheim A.-G.]. Пат. ФРГ 879024, 8.06.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 33, 7748 (нем.)]

Описан метод потенциометрич. титрования с применением вращающегося стеклянного электрода, одновременно служащего мешалкой. Ф. С.

См. также: Спектральный анализ 21985. Хроматография 22556, 22559. Др. вопр. 22300, 22311, 22348, 22349, 22645, 23860

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

23388. Пламеннофотометрическое определение лития, рубидия и цезия в силикатных породах. Х о р с т м а н (Flame photometric determination of lithium, rubindium, and cesium in silicate rocks. H o r s t m a n E. L.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 9, 1417—1418 (англ.)

Щелочные металлы и Mg отделяют разложением с H_2SO_4 и HF и осаждением металлов группы NH_3 твердым $CaCO_3$; Ca выделяют в форме сульфата осаждением из 50%-ного спирт. р-ра. Пробу 0,5 *г* увлажняют водой, добавляют 0,8 *мл* 18 н. H_2SO_4, 2 капли 16 н. HNO_3 и 10—15 *мл* 48%-ной HF. Выпаривают до паров SO_3, охлаждают, остаток растворяют в нескольких миллилитрах воды, добавляют 0,1 *мл* 36 н. H_2SO_4, выпаривают до паров SO_3, добавляют 5 *мл* воды и снова выпаривают для полного удаления F^-. Остаток растворяют в 25 *мл* воды, разбавляют до 70—80 *мл* и нейтрализуют $CaCO_3$ по тимоловому синему. Через 18 час. нагревают до кипения, фильтруют, р-р и промывные воды выпаривают до 50 *мл*, охлаждают, добавляют 50 *мл* 95%-ного C_2H_5OH, через ∼ 18 час. осадок отфильтровывают, р-р разбавляют до 50 *мл* и используют для измерения интенсивности излучения (спектрофотометр Бекмана DU с приставкой; источник пламени — смесь воздуха с природным газом). Для компенсации интерференции за счет Na и K к эталонным р-рам Li, Rb и Cs добавляют соответствующие кол-ва указанных щел. металлов. Чувствительность определения (в скобках ширина щели и длина волны) соответствует 0,02 γ/*мл* Li (0,4 *мм*, 671 *мμ*), Rb (0,15 *мм*, 795 *мμ*) и Cs (0,2 *мм*, 852 *мμ*). Погрешность определения 10—220 γ/*мл* металла составляет 5 γ/*мл* для Li и Cs и 10 γ/*мл* для Rb. Метод проверен на образцах гранита и диабаза. Т. Леви

23389. Количественный анализ смесей KCl и NaCl с помощью рентгеновского спектрофотометра. Такасима, Хагино, Хасидзумэ (Quantitative analysis of KCl and NaCl mixtures with the X-ray spectrophotometer. Takashima Shiro, Hagino Yuji, Hashizume Genzo), Rec. Oceanogr. Works Japan, 1955, **2**, № 3, 45—48 (англ.)

Изучен метод анализа смесей NaCl-KCl с помощью рентгеновского спектрометра; измерено соотношение интенсивностей при максимумах 3,13 A KCl и 2,81 A NaCl, при весовом соотношении между компонентами 0,05—10, и соотношение интенсивностей при 2,13 A KCl и 3,25 A NaCl для интервала весовых соотношений <0,05. Статистич. методом установлено, что для получения более точных результатов необходимо (для устранения ориентации и недостаточной гомогенности) тщательное измельчение проб. Замеры рекомендуется производить при ширине щели 5 *мм*. Для вычисления интенсивности следует пользоваться площадью, ограниченной пиком диффракции; при малом влиянии кристаллитов для расчетов можно пользоваться высотой пика. Установлено, что способ автоматич. регистрации дает менее точные результаты. Т. Леви

23390. Синтез и использование новых аналитических реактивов на калий. VI. Тетранитрофенотиазин-5-диоксид. Тоэй (カリウムに對する新しい分析試劑の合成とその効用.第 6 報.テトラニトロフエノチアジン5ジオキシドについて. 桐榮 恭 二), 日 本化 學 雜 誌 Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 8, 1270—1272 (япон.)

Сообщение V см. РЖХим, 1957, 15733.

23391. Весовое определение калия в морской воде в виде тетрафенилборкалия. Спорек (The gravimetric determination of potassium in sea water as the potassium tetraphenylboron salt. Sporek K. F.), Analyst, 1956, **81**, № 966, 540—543 (англ.)

Морскую воду (50 *г*) помещают в конич. колбу емк. 250 *мл*, прибавляют 3 *мл* конц. HCl, закрывают колбу резиновой пробкой и ставят в ледяную баню (0°) на 15 мин. К холодному р-ру прибавляют 30 *мл* 1%-ного р-ра $NaB(C_6H_5)_4$ (имеющего т-ру 0°), перемешивают и помещают в ледяную баню на несколько минут. Фильтруют через тигель № 4 с пористым дном, промывают насыщ. р-ром $KB(C_6H_5)_4$, высушивают тигель 30 мин. при 110—120°, охлаждают и взвешивают. Точность определения 1% в присутствии ионов, обычно содержащихся в морской воде; в присутствии удвоенного кол-ва этих ионов ошибка составляет +3%.

Ф. Линкова

23392. Определение калия горных пород и минералов методом фотометрии пламени. Гурвич И. Г., Ханаев Е. И., Изв. АН СССР, Сер. геол., 1956, № 6, 101—109

Описан метод фотометрии пламени; особенно тщательно рассмотрены вопросы, касающиеся конструктивного оформления метода; приведена схема установки. Для питания сжатым воздухом использован поршневой гаражный компрессор с диам. цилиндра 50 *мм*, ходом поршня 60 *мм* при 1460 об/мин, установленный непосредственно на валу асинхронного двигателя; увеличение вредного пространства компрессора до 20—25% полезного объема цилиндра обеспечивало хорошую автоматич. регулировку давления и спокойную работу компрессора при миним. выбросе масла в нагнетательный трубопровод. На пути воздуха для его очистки от примесей масла, воды и пыли установлен ресивер емк. 30 *л* и ватный фильтр. В качестве источника газа использована московская городская газовая сеть (т-ра пламени ~1900°); для выравнивания колебаний давления газа в сети (80—120 *мм* водн. ст.) использован газгольдер со свободно плавающим колоколом емк. 20 *л*, обеспечивающий исключительно стабильный режим питания горелки (40 *мм* водн. ст.) и позволяющий отказаться от измерения давления газа. Распылитель конструкции с центростремительным потоком воздуха изготовлен из нержавеющей стали (приводится эскиз) и имеет ряд преимуществ: простота изготовления, возможность разборки на части для чистки, быстрота и точность регулировки, равномерный распыл, высокий коэфф. полезного действия; оптимальное рабочее давление распылителя 1,2—1,4 *кг/см²*, расход воздуха 8—10 *л/мин*, расход р-ра 0,15—0,2 *см³*, создаваемое разрежение на всасывание 800 *мм* водн. ст. Камера смешения изготовлена из трубы нержавеющей стали диам. 50 и длиной 350 *мм* и соединена с буферным баллончиком емк. 200 *см³*, обеспечивающим равномерную подачу р-ра в пламя. Решетчатая горелка также выполнена целиком из нержавеющей стали; диам. (25 *мм*) и число отверстий (1,5 *мм*) горелки подбираются для данной горючей смеси. Тигли из нержавеющей стали для анализируемых р-ров емк. 10—15 *см³* расположены по 10 шт. на подвешенном вращающемся диске. В качестве анализатора излучения применен монохроматор типа УМ-2; для полного разрешения излучения K от Rb при ширине входной щели 0,2 *мм* прямая выходная щель прибора заменена искривленной щелью, полученной фотографией линий K. Определение интенсивности излучения производилось вакуумным фотоэлементом ЦВ-6, чувствительным при 600—1300 *mμ* (чувствительность 30 *μа/лм*), соединенным с одноламповым (6Ж1Ж) усилителем постоянного тока, питающимся от двух аккумуляторных батарей (6 *в*); напряжение усилителя измерялось прибором с теневой стрелкой. Для исключения возможных ошибок исследовано влияние Na, Ca, Mg, Ba, Sr и Li на интенсивность излучения K. Наибольшее влияние оказывают Na и Mg, влияние же Ba и Sr значительно меньше. Li оказывает буферное действие (уменьшает влияние других элементов). Относительная погрешность определения K ± 1%. Л. Горин

23393. Новый весовой метод определения меди. Папафил, Папафил, Фурникэ (O nouă metodă de dozare gravimetrica a cuprului. Papafil Eug., Papafil Maria-Anna, Furnică Domnica), An. ştiinţ. Univ. Iasi. Sec. 1, 1955, **1**, № 1-2, 294—300 (рум.; рез. русс., франц.)

При взаимодействии *o*-нитробензальдоксима (I) с Cu^{2+} в аммиачной среде образуется внутрикомплексная соль меди $[(C_7H_5N_2O_3)_2Cu_2(OH)_2]$, нерастворимая в H_2O и разб. NH_4OH. К анализируемому р-ру, содержащему Cu^{2+}, по каплям и при постоянном перемешивании прибавляют NH_4OH до образования медноаммиачного комплекса, затем свежеприготовленный, нагретый до кипения р-р I в 4—5-кратном избытке. Охлаждают, аморфный осадок темно-зеленого цвета отфильтровывают, промывают холодной водой, спиртом и эфиром, сушат в вакуум-эксикаторе и взвешивают или прокаливают осадок до CuO. Коэфф. пересчета 0,25879. Результаты, полученные с хлоридами Cu, более точные, чем с сульфатами. Б. Маноле

23394. Фотоколориметрический метод определения меди. Папафил, Папафил, Раля, Клейнштейн (Metodă de dozare colorimetrica a cuprului. Papafil Eug., Papafil M., Ralea R., Kleinştein A.), An. ştiinţ. Univ. Iaşi. Sec. 1, 1955, **1**, № 1-2, 287—293 (рум.)

o-Аминобензальдоксим (I) при взаимодействии с Cu^{2+} образует комплексное соединение зеленого цвета, растворимое в воде. Закон Бера выполняется при конц-ии 6—88 *γ/мл* Cu. При определении Cu^{2+} применяют 1 *M* р-р I в смешанном р-рителе CH_3OH-H_2O (1 : 1). Реактив окрашен в светло-желтый цвет и значительно влияет на светопоглощение комплекса; поэтому анализы и построение градуировочных кривых выполня-

ют с одним и тем же р-ром **I**, применяемым в одинаковых кол-вах. Оптимальная конц-ия **I** в р-ре для фотоколориметрирования 0,07 *M*. Максим. интенсивность окраски достигается через 25 мин. и остается постоянной в течение 20 мин. Определение Cu производят на фотоколориметре ФЭК-М с красным фильтром. Ni, Zn и Cr не мешают определению; влияние Cd, Sb и Mn незначительно. При наличии в р-ре Fe и Co метод не применим. Б. Маноле

23395. Диалкил- и диарилдитиофосфорные кислоты как аналитические реактивы. Сообщение 1. Потенциометрическое определение меди при помощи диэтилдитиофосфата никеля. Бусев А. И., Иванютин М. И., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 5, 523—528

Описан синтез диэтилдитиофосфата Ni (I), изучена р-ция между Cu^{2+} и I и разработан потенциометрич. метод определения Cu в сплавах и рудах (железомарганцовистая латунь, бериллиевая и кремненикелевая бронзы, томпак, сульфидная и окисленная медные руды). А. Зозуля

23396. Фотоколориметрическое определение меди в ферросплавах. Имаи, Нагумо (光電比色分析法によるフエロアロイ中の銅の定量方法. 今井琢也, 南雲信光), 工業化學誌誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 886—888 (япон.)

23397. Определение меди в алюминиевых сплавах по каталитической реакции между ионом трехвалентного железа и тиосульфат-ионом. Подчайнова В. Н., Чупахин О. Н., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1956, сб. 57, 171—177

Поверхность образца Al-сплава (и одновременно стандартного образца с известным содержанием Cu) очищают смесью конц. $HCl + HNO_3$ (1 : 1), промывают водой и протирают фильтровальной бумагой. В луночку на поверхности образца вносят 2 капли HCl, затем 2 капли HNO_3; через 1—1,5 мин. р-ры переносят в фарфоровые тигли. Поверхность образца промывают водой и присоединяют промывную жидкость к основным р-рам. Добавляют по 1 капле HCl и HNO_3, нагревают и выпаривают досуха. Растворяют соли в 1—2 каплях конц. HCl и 0,5 *мл* воды, р-ры переносят в мерные цилиндры и разбавляют водой до объема 10 *мл*. Переносят в 2 одинаковые колбы, приливают в каждую по 10 *мл* воды и по 2 *мл* 1 н. р-ра $Fe(SCN)_3$. В одну из колб быстро приливают 2 *мл* 1 н. р-ра $Na_2S_2O_3$ и определяют продолжительность обесцвечивания по секундомеру. Затем так же поступают с р-ром во 2-й колбе. По времени обесцвечивания р-ров находят содержание Cu. Точность метода от +2,3 до —10%, продолжительность 20—25 мин. Ф. Линкова

23398. Определение меди в алюминиевых сплавах. Подчайнова В. Н., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1956, сб. 57, 32—37

Разработан метод бесстружкового определения Cu. Для определения содержания Cu порядка 10^{-5} *г/мл* используют р-цию Cu^{2+} с ферроцианидом K. Для определения содержания Cu порядка 10^{-6} *г/мл* используют р-цию образования пиридин-роданидного комплекса меди $[Cu(C_5H_5N)_2(SCN)_2]$. Для определения содержания Cu порядка 10^{-8} *г/мл* используют р-цию Cu^{2+} с диэтилдитиокарбаматом Na. Метод прост, недорог и быстр (продолжительность анализа 20—25 мин.). Ф. Линкова

23399. Метод определения легкорастворимой меди в почвах и аллювиях с применением уайт-спирта в качестве растворителя для дитизона. Холман (A method for determining readily-soluble copper in soil and alluvium-introducing white spirit as a solvent for dithizone. Holman R. H. C.), Bull. Instn Mining and Metallurgy, 1956, № 599, 7—16 (англ.)

При определении Cu в лабор. условиях отбирают 1—5 *г* сухого просеянного образца и для анализа отвешивают в пробирке 0,2 *г*, прибавляют 5 *мл* буферного р-ра (50 *г* NH_4-цитрата и 20 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ растворяют в 500 *мл* воды, доводят pH до 2,0 конц. HCl по тимоловому синему и разбавляют до 1 *л*; от Cu р-р очищают дитизоном) и 2 *мл* 0,001%-ного р-ра дитизона (I) в уайт-спирте (II) (1 *мл* 0,2%-ного р-ра I в $CHCl_3$ разбавляют до 200 *мл* очищ. II и добавляют 0,2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$), встряхивают 1 мин. и сравнивают окраску с серией стандартов, содержащих 0,5—4,5 γ Cu. При определении Cu в полевых условиях исследуемый образец помещают в 25-*мл* градуированный цилиндр с пробкой, добавляют 5 *мл* буферного р-ра, 1 *мл* 0,001%-ного р-ра I и встряхивают 15 сек. По окраске органич. слоя определяют содержание Cu: 1 γ — при серо-синей окраске слоя, 0,5 γ — при сине-зеленой, 0 γ — при неизменной зеленой. При появлении розовой окраски добавляют I до серо-синего цвета. Данный метод позволяет проводить 100—150 анализов за 8 час. Автор отмечает преимущество использования II как р-рителя для I в полевых условиях, особенно при высоких т-рах. Ю. Мочалова

23400. Об открытии ионов бериллия. Золотухин В. К., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 508—509

$Be(OH)_2$ реагирует с фторидами щел. металлов с образованием щелочи, которая может быть обнаружена фенолфталеином (I). Для открытия Be^{2+} к 1—2 *мл* испытуемого р-ра прибавляют щелочь до ясно розовой окраски I, 0,01 н. к-ту до обесцвечивания р-ра и несколько капель ~1 н. KF, нейтрализованного по I. В присутствии Be^{2+} возникает устойчивая розовая окраска. Открываемый минимум 0,4 γ/*мл* Be^{2+}. Al^{3+}, мешающий открытию Be^{2+}, отделяют кипячением р-ра с 1 н. $NaHCO_3$, взятым в 1—2-кратном избытке; р-р охлаждают, нейтрализуют 0,1 н. р-ром HCl по I и фильтруют; фильтрат подкисляют 2 н. р-ром HCl, нагревают для удаления CO_2, охлаждают и нейтрализуют 1—0,01 н. р-ром NaOH по I. Открываемый минимум (при 150-кратном кол-ве Al^{3+}) ~ 3 γ/*мл* Be^{2+}. Аналогичным образом отделяют Be^{2+} и от других катионов III аналитич. группы. В. Лукьянов

23401. О новых реактивах для колориметрического определения бериллия — бериллоне I и II. Лукин А. М., Заварихина Г. Б., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 393—399

Исследованы азопроизводные хромотроповой к-ты как колориметрич. реактивы на Be^{2+}. Наибольшей практич. ценностью обладает продукт сочетания хромотроповой к-ты с диазо-аш-кислотой, названный бериллоном II (8 оксинафталин-3,6-дисульфокислота-(1азо-2′)-1′,8′-диоксинафталин-3′,6′-дисульфокислота). Р-ция с Be^{2+} протекает при pH 12—13. В щел. р-ре реактив фиолетового цвета, комплекс реактива с Be^{2+} чисто синего цвета. Чувствительность р-ции 0,2 γ Be^{2+} в 5 *мл* при хорошей контрастности в пределах 0,2—7 γ Be^{2+}. Для повышения избирательности р-ции применяют комплексон. III. Приведены спектры поглощения реактива и комплекса с Be^{2+}. Бериллон I (продукт сочетания аш-кислоты с диазо-аш-кислотой), представляющий меньший практич. интерес, дает с Be^{2+} аналогичную р-цию с той же чувствительностью и контрастностью, но при pH 5,6—6. Co мешает. Для синтеза бериллона II 3,8 *г* аш-кислоты диазотируют и сочетают с 4 *г* хромотроповой к-ты в присутствии 5 *г* CH_3COONa. Через 5 час. осадок отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из воды и конц. HCl. Промывают HCl 1 : 2 и сушат. В. Лукьянов

23402. Колориметрическое определение бериллия при помощи нового реактива — бериллона II. Каранович Г. Г., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 400—404

Разработан колориметрич. метод определения Be с бериллоном II (см. пред. реф.) при pH 12—13,2. Чув-

ствительность р-ции 0,2γ Be в 5 *мл* р-ра. Окраска шкалы устойчива 18 час. NH_4^+ уменьшает чувствительность р-ции до 4 γ Be в 5 *мл*. Ca, Mg, Al, Fe^{3+}, Cu, Ni, Co, Mn, Mo, Cr(3+) мешают. Влияние ряда металлов (кроме Fe^{2+}) устраняют комплексоном III. В присутствии посторонних металлов определение Be выполняют следующим образом: к 3 *мл* р-ра, содержащего 0,5—6 γ Be и 50 γ Cu (или до 400 γ другого металла), прибавляют 0,5 *мл* 5%-ного р-ра комплексона III, 0,2 *мл* 10%-ного NaOH, 0,5 *мл* 0,02%-ного р-ра бериллона II и доводят до 5 *мл*. Через 5 мин. окраску сравнивают со шкалой эталонов или измеряют на фотоколориметре при 600 *мμ*. Fe^{3+} восстанавливают аскорбиновой к-той, Al связывают оксихинолином. В. Л.

23403. Отделение бериллия от алюминия и других элементов методом экстракции. А л и м а р и н И. П., Г и б а л о И. М., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 389—392

Изучено поведение ацетилацетонатов и комплексонатов ряда элементов при экстрагировании органич. р-рителями. Разработан экстракционный метод отделения Be от Al, Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Zn, Cd, Pb, Cu, Ca и Mg, основанный на том, что из водн. р-ра (pH 9), содержащего комплексон III и ацетилацетон, хлороформом извлекается только ацетилацетонат Be. Экстракция Be не зависит от конц-ий комплексона III, SO_4^{2-} Cl^-, NO_3^- и NH_4^+. Описан метод отделения Be от Al с последующим весовым определением их в виде окисей, а также метод определения Be в бронзе.

В. Лукьянов

23404. Полумикроопределение бериллия в медно-бериллиевых сплавах. Г о т о, К а к и т а (Semimicro determination of beryllium in copper-beryllium alloy. G o t ô H i d e h i r o, K a k i t a Y a c h i y o), Sci. Repts Res. Insts Tehoku Univ., 1953, **A5**, № 2, 163—171 (англ.)

Be отделяют от Cu и других элементов осаждением его карбонатом гуанидина и определяют фотометрически с помощью алюминона. Резюме авторов

23405. Быстрый метод определения кальция и магния в доменных и основных шлаках при помощи комплексона III. К и т а х а р а, Х а р а, В а т а н а б э (ЕДТAによる製鉄，製鋼鑛滓のカルシウム及びマグネシウム迅速分析法· 北原三郎，原信， 渡邊慶子），科學研究所報告， Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1956, **32**, № 4, 119—124 (япон.)

23406. Ускоренное определение окисей кальция и магния трилометрическим методом. М ы ш л я е в а В. В., Л у к и н а М. Н., Цемент, 1956, № 5, 23—25

Предложен ускоренный метод определения CaO и MgO в известняках, шламах, шлаках, клинкерах и цементах титрованием комплексоном III в присутствии индикаторов кислотного хромового темно-синего (для определения MgO и суммы CaO + MgO) и мурексида (для определения CaO). Метод дает вполне удовлетворительные результаты; продолжительность анализа значительно сокращается. Р. Моторкина

23407. Ускоренный метод определения RO в железных рудах (RO = CaO + MgO). Е н ч а л и к (Przyspieszona metoda oznaczania RO w rudoch żelaza (RO = CaO + MgO). J ę c z a l i k A u g u s t y n), Hutnik (Stalinogród), 1955, **22**, № 12, 445—448 (польск.)

При быстром определении суммарного кол-ва CaO и MgO в Fe-рудах 3-валентные металлы выделяют аммиаком и в фильтрате совместно осаждают Mg и Ca последовательным добавлением оксихинолина и $(NH_4)_2C_2O_4$. Р-р после отделения SiO_2 разбавляют водой до 400 *мл* и прибавляют 6 *г* NH_4Cl, NH_4OH и бромную воду. Смесь разбавляют водой до 500 *мл* и фильтруют. 250 *мл* фильтрата подкисляют соляной к-той, разбавляют водой до 300 *мл*, нагревают до 60—70° и прибавляют 4—10 *мл* 5%-ного р-ра оксихинолина в 2 н. CH_3COOH и небольшой избыток NH_4OH (1 : 1) до pH 8—9. Через 15 мин. прибавляют 5—15 *мл* 5%-ного р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$. Через 1 час осадки оксихинолината Mg и оксалата Ca отфильтровывают, промывают 4—6 раз 0,1%-ным р-ром $(NH_4)_2C_2O_4$ в разб. NH_4OH (1 : 40), высушивают и прокаливают 1 час при 1000°. При навесках руды ~1 *г* получают результаты на 0,2—0,8% меньше истинных. Для более точных определений следует гидроокиси 3-валентных металлов переосаждать дважды и выделять CaC_2O_4 при т-ре кипения р-ров.

Н. Туркевич

23408. Комплексометрическое определение кальция в лекарственных препаратах. К л е ф л и н (Primjena **kompleksometrijskog** određivaja kalcija u **ljekovitim** preparatima. K l e f l i n Z d e n k a), Farmac. glasnik, 1956, **12**, № 8-9, 322—325 (хорв.; рез. англ.)

Определение Ca в глюконате, глюкогептонате, левулинате Ca, а также в ампульных 10%-ных р-рах глюконата и калькоброната основано на непосредственном титровании Ca комплексоном III в присутствии мурексида. 0,2—0,5 *г* в-ва растворяют в 100 *мл* воды, подщелачивают 2 *мл* 1 н. NaOH до pH 12, добавляют 0,2—0,4 *г* мурексида (смесь с NaCl, 1 : 100) и титруют 0,1 *M* р-ром комплексона III. 1 *мл* 0,1 *M* комплексона III соответствует 4,008 *мг* Ca. Продолжительность определения ~5—10 мин. Погрешность 0,1—0,1%.

Н. Туркевич

23409. Полярографическое определение цинка в алюминиевой бронзе. К е р р и, К и н г - К о к с (The polarographic determination of zinc in aluminium bronze. C u r r y D. R., K i n g - C o x J. T., Miss), Metallurgia, 1956, **54**, № 324, 204—206 (англ.)

Растворяют 0,5 *г* стружек цинка в 5 *мл* 5 н. HCl с добавлением 3%-ной H_2O_2, осаждают Cu добавлением 150 *мг* Al-порошка (свободного от Zn) и осаждают Fe и Ni из фильтрата избытком 40%-ной щелочи с декантацией р-ров Zn (и Al) после центрифугирования. Цинк в щел. р-ре определяют полярографически. Калибровочную кривую строят по синтетич. смеси, соответствующей по составу Al-бронзе (80% Cu, 10% Al, 5% Fe и 5% Ni). Полярограммы чистых солей указанных металлов в р-ре NaOH и с прибавлением к ним Zn показали, что присутствие Fe вследствие частично растворяющегося $Re(OH)_3$ мешает определению Zn. Выяснено, что эта величина практически постоянна и может быть снижена до эквивалентной цинку (0,015%). При определении Zn в 3 образцах найдено хим. методом 0,11, 0,12 и 0,22% и соответственно полярографическим 0,11, 0,12, и 0,21% Zn. Г. Бергман

23410. Определение содержания окиси цинка и талька в суспензиях. К о в а ч, Н е к а м (Szuszpenziók cinkoxid-és talkum-tartalmának meghatározása. K o v á c s L á s z l ó, N e k á m K á r o l y), Gyógyszerész, 1956, **11**, № 10, 187—189 (венг.)

Суспензию отфильтровывают, в фильтрате определяют ZnO комплексометрич. методом (титрование комплексоном III), в осадке определяют тальк весовым методом. Отмечено, что некоторые виды фильтровальной бумаги связывают комплексон III. Если определение талька необязательно, то ZnO можно определить без фильтрования суспензии. Приведена таблица с результатами анализа некоторых фармацевтич. препаратов. Ошибки определения во всех случаях < 1%. Дан обзор литературы по применению комплексометрии в фармакологии. И. Криштофори

23411. Окисление 2-*o*-оксифенилбензоксазола перманганатом калия и титриметрическое определение кадмия. Х о р и у т и, С а й т о (2-*o*-ヒドロキシフェニルベンズオキサゾールの過マンガン酸カリウム酸化とそのカドミウムの容量分析への適用 · 堀内芳蔵,齋藤實),日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 9, 1340—1344 (япон.)

23412. Новый микрометод открытия ртути. Кральчич, Мате (A new micromethod for the detection of mercury. Kraljić I., Mate M.), Bull. scient. Conseil akad. RPFY, 1956, 3, № 1, 5 (англ.)

На капельную пластинку или в микропробирку помещают 1 каплю смеси насыщ. водн. р-ра нитробензола и 1 *M* ацетатного буферного р-ра с pH 4,1 (9 : 1), 1 каплю р-ра соли Hg или 1 каплю воды (в контрольном опыте) и 1 каплю 0,2%-ного р-ра $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. При конц-ции Hg > $1 \cdot 10^{-4}$ *M* появляется фиолетовая окраска; для открытия Hg в более низких конц-иях требуется нагревание. Ввиду летучести нитробензола его добавляют по 1 капле каждые 2 мин. Открываемый минимум 0,002γ Hg; предельная конц-ия Hg 1 : 25 000 000. Помехи от Fe^{3+} устраняют добавлением р-ра тартрата K- Na, от Cu^{2+} — добавлением разб. р-ра KCN. Мешают катионы, конц-ия которых значительно превышает конц-ию Hg. J^- замедляет р-цию; Cl^-, Br^-, CN^- и SCN^- не мешают. Ф. Линкова

23413. Наблюдения при титриметрическом определении ртути с применением кислотно-основных индикаторов. Определение ртути в шламе после очистки солевых растворов. Хирано, Судзуки (中和滴定による水銀定量方法の檢討．水銀法食鹽電解廢泥中の水銀の定量．平野四藏，鈴木正已)，分析化學，Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, №7, 375—378 (япон.; рез. англ.)

Метод основан на р-циях $2Hg^{2+} + 6OH^- + 2(CH_3)_2CO = 3HgO \cdot 2(CH_3)_2CO + 3H_2O$ и $3HgO \cdot 2(CH_3)_2CO + 12J^- + H_2O = 3HgJ_4^{2-} + 6OH^- + 2(CH_3)_2CO$; образующийся свободный OH^- титруют к-той. Титрование следует вести после продувания CO_2. Лучшие результаты получены при прибавлении ацетона после образования соединения HgO со щелочью. Присутствие Cl^- не мешает, если титрование вести в разб. р-рах. Присутствие Cu, Zn, и Cd мешает; влияние Cu предотвращают добавлением винной к-ты. Присутствие малых кол-в Al, Mn, Fe, Bi и др. не мешает определению. Метод пригоден для определения Hg в отработанном шламе в электролитич. произ-ве солей.

Д. Васкевич

23414. К определению потерь при прокаливании гидратов окиси алюминия. Виле (Zur Bestimmung des Glühverlustes von Tonerdehydraten. Wiele Heinz), Analyt. chim. acta, 1956, 15, № 4, 326—329 (нем.; рез. англ., франц.)

См. РЖХим, 1955, 49221.

23415. Фотоколориметрическое определение окиси алюминия в силикатах. Облицкая (Kolorymetryczne oznaczanie tlenku glinowego w krzemianach. Oblicka Maria), Szkło i ceram., 1956, 7, № 9, Buil. Inst. przemysłu szktai ceram., 1—3 (польск.)

Al определяют с помощью алюминона при pH 4,7. Мешающее влияние Fe устраняют прибавлением NH_2OH. 0,5—1 *г* пробы (стекло, цемент, глина, магнезит или песок) сплавляют в Pt-тигле с ~4 *г* безводн. Na_2CO_3. Плав выпаривают с конц. HCl досуха, высушивают при 110° и выделяют SiO_2 действием горячей воды, к которой добавлено небольшое кол-во конц. HCl. Порцию фильтрата нейтрализуют 10%-ным р-ром NaOH до pH 4,7, прибавляют 5 *мл* 10%-ного NH_2OH, 10 *мл* буферного р-ра (1,8 *мл* CH_3COOH и 3,4 *г* CH_3COONa в 500 *мл* р-ра) и 5 *мл* 0,1%-ного р-ра алюминона. Смесь нагревают 30 мин. на водяной бане, охлаждают до 20° и разбавляют водой до 100 *мл*. Фотоколориметрируют через 30 мин. после прекращения нагревания, применяя кюветы 20 *мм* и синие фильтры. Стандартный р-р приготовляют растворением 0,4444 *г* двойного сульфата аммония и Al в 1000 *мл* воды (0,05 *мг* Al_2O_3 на 1 *мл*). Н. Туркевич

23416. Определение алюминия в отходах Кировабадского опытного глиноземного завода. Абрамов М. И., Элми эсәрләр. Азәрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-т, 1956, № 10, 19—24 (рез. азерб.)

Применен алюминоновый колориметрич. метод.

Р. Моторкина

23417. Фотометрическое определение четырехвалентного церия с помощью лейкооснования малахитового зеленого. Сарваш, Попович (A cérium (IV) kolorimetriás mikromeghatározása leukomalachitzöld-del. Szarvas Pál, Popovicz Mária), Acta. Univ. debrecen., 1954, 1, 187—192 (венг.)

Использована р-ция, предложенная Кульбергом (Kulberg L. M., Mikrochemie, 1936, 21, 35). Для снятия калибровочной кривой с 2,5 *мл* р-ра $Ce(SO_4)_2$ в H_2SO_4 (pH р-ра при фотометрировании во избежание гидролиза поддерживают на уровне ~ 1), содержащего 7—100γ Ce(4+) в 1 *мл*, добавляют 0,5 *мл* р-ра лейкооснования малахитового зеленого (I) (0,15 *г* I растворяют в 20 *мл* 40%-ной CH_3COOH) и 10 *мл* 96%-ного C_2H_5OH (воспроизводимые результаты получаются лишь при одновременном добавлении лейкооснования и спирта), встряхивают, разбавляют водой до 25 *мл* и немедленно фотометрируют при 610 *мμ* (или применяют светофильтр S61). Аналогично проводят аналитич. определения. Устойчивое окрашивание наблюдается при конц-ии C_2H_5OH в фотометрируемом р-ре > 36% (предотвращение автоокиси Ce). Удовлетворительные результаты получены для р-ров с конц-ией Ce(4+) 7—100 γ/*мл*. Щел., щел.-зем. металлы La, Ti(4+) при конц-иях порядка 0,1 *мг/мл* не мешают. Не мешает также 50-кратный избыток Fe(3+), если р-р фотометрировать тотчас после появления окраски.

Г. Юдкович

23418. Определение таллия методом потенциометрического титрования. Миура (On the determination of thallium by potentiometric titration. Miura Kazuo), Sci. Repts Tohoku Univ., 1953, ser. 1, 37, № 1, 103—105 (англ.)

Для определения Tl^+ предложен метод потенциометрич. титрования р-ром $K_3[Fe(CN)_6]$ в сильнощел. среде; в конечной точке происходит резкий скачок потенциала. Р-р пробы, содержащий 0,0971 *г* Tl^+ в 10 *мл*, вносили в р-р KOH, разбавляли до 50 *мл* и титровали при 60—65° и энергичном перемешивании 0,1 *M* р-ром $K_3[Fe(CN)_6]$ с насыщ. Hg_2Cl_2-электродом и полированным Pt-электродом; в качестве мостика употребляли насыщ. р-р KNO_3. Установлено, что при конц-ии щелочи < 1 *M* изменение потенциала слишком мало для получения точных результатов; кол-во щелочи должно превышать вычисленное кол-во в 9 раз (1,8 *M*). Погрешность определения 0,08 *г* Tl составляет —0,0003 *г*. Т. Леви

23419. Колориметрические методы определения малых количеств таллия. Воскресенская Н. Т., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 5, 585—589

Изучены цветные твердофазные р-ции $TlBr_4^-$ с катионами основных органич. красителей — метиловым фиолетовым (I) и бриллиантовым зеленым (II). При определении Tl^{3+} с помощью I оптимальная кислотность анализируемого р-ра 0,04—0,16 н. по HBr; чувствительность определения 0,05 γ / *мл* Tl; окраска амилацетатных экстрактов подчиняется закону Бера в интервале 0,05—4 γ/*мл* Tl; молярный коэфф. погашения (ε) = 53 000 (зеленый светофильтр). При использовании II оптимальная кислотность р-ра 0,08—0,16 н. по HBr; чувствительность р-ции 0,03 γ / *мл* Tl, окраска амилацетатных экстрактов подчиняется закону Бера в интервале 0,05—5 γ / *мл* Tl, ε = 70 000 (красный светофильтр); избыток II не мешает определению, так как II не извлекается бензолом и амилацетатом. Мешающие элементы удаляют обычными способами. Метод проверен на сложных искусств. смесях. А. Зозуля

23420. Полярография четырехвалентного германия. **Дхар** (Polarography of tetravalent germanium. Dhar S. K.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 1, 91—96 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучено полярографич. восстановление 4-валентного Ge в присутствии некомплексообразующих буферных смесей (фосфат, ацетат, карбонат, борат). Восстановление протекает с приобретением четырех электронов. Смещение потенциала полуволны и изменение значений диффузионного тока объясняется полимеризацией германиевой к-ты. Разработанные условия можно применить для колич. определения Ge.

Р. Моторкина

23421. Выделение и определение следов свинца в присутствии малых количеств висмута. Мур (The separation and determination of traces of lead in the presence of small amounts of bismuth. Moore V. J.), Analyst, 1956, **81**, № 966, 553—554 (англ.)

Pb и Bi экстрагируют при pH 11 дитизоновым методом; хлороформный слой, содержащий Pb и Bi, выпаривают досуха, разрушают органич. в-ва, остаток растворяют в 25 *мл* 2 н. HCl, содержащей 0,02 *г* Cu. Через р-р пропускают H_2S, нагревают до кипения, вновь пропускают H_2S и фильтруют с бумажной массой. Осадок промывают 2 н. р-ром HCl, насыщ. H_2S. В фильтрате осаждают Pb в виде $PbCrO_4$, отфильтровывают, промывают и растворяют в разб. HNO_3. Р-р обрабатывают дифенилкарбазидом и полученную окраску сравнивают со стандартом.

Ф. Линкова

23422. Определение свинца в осадительной ванне дитизоновым методом. Йосикава, Моринака (ジチゾン法による紡糸浴中の微量鉛の定量. 吉川宏行，森中正巳)，東洋レーヨン株式會社集報, Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1955, **10**, № 4, 145—148 (япон.; рез. англ.)

Содержание $ZnSO_4$ в осадительной ванне значительно выше, чем содержание $PbSO_4$. Поэтому влияние $ZnSO_4$ не удается полностью устранить добавлением KCN. Установлено, что наилучшим методом удаления $ZnSO_4$ в этом случае является оксихинолиновый метод. После отфильтровывания осадка оксихинолината цинка Pb определяют в фильтрате дитизоновым методом.

Резюме авторов

23423. Простой метод количественного определения двуокиси титана в бумаге. Фидлер (Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung von Titandioxyd im Papier. Fiedler Heinz), Wochenbl. Papierfabr., 1954, **82**, № 23, 960—963 (нем.)

Бумагу (1 *г*) озоляют, обрабатывают 10 *мл* H_2SO_4 и 30 *г* $KHSO_4$, нагревают на песчаной бане, охлаждают, разбавляют 150 *мл* H_2O, 20 *мл* H_2SO_4 и 30 *мл* HCl, охлаждают и добавляют 0,5—1,0 *г* тонкоизмельченного металлич. Al; после полного растворения Al р-р охлаждают и титруют р-ром $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ с KSCN в качестве индикатора.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6, 4292. Louis. E. Wise

23424. К вопросу отделения циркония от фосфора с точки зрения правила рядов. Ховякова Р. Ф., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1956, сб. 57, 45—49

Разработан метод отделения Zr от PO_4^{3-} действием Mo-жидкости. Отмеренное кол-во титрованного р-ра $ZrOCl_2$ нагревают до кипения в присутствии 10% (по объему) HCl (уд. в. 1,19), прибавляют 5 *мл* 20%-ного р-ра $(NH_4)_2HPO_4$ и разбавляют горячей водой до 50 *мл*. Через 30 мин. осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 10 раз 5%-ным р-ром NH_4NO_3. К осадку с фильтром прибавляют 5 *мл* Mo-жидкости, нагревают до 50° и перемешивают 5 мин. Через 20—30 мин. осадок отфильтровывают через плотный фильтр с бумажной массой и промывают 5 раз Mo-жидкостью. Фильтрат нагревают почти до кипения и осаждают Zr конц. р-ром NH_4OH. Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным р-ром NH_4NO_3 до удаления MoO_4^{2-} (проба с PO_4^{3-}). Осадок растворяют в горячей HCl (1 : 1), упаривают до 7 *мл*, переносят в цилиндр емк. 10 *мл*, добавляют на каждый *мл* р-ра 1 каплю 0,2%-ного р-ра ализарина S и разбавляют 1%-ным р-ром HCl, содержащим 1 каплю 0,2%-ного р-ра ализарина S в 1 *мл*. В качестве стандарта применяют р-р $ZrOCl_2$.

Ф. Линкова

23425. Новый, высокоизбирательный метод фотометрического определения циркония. Флашка, Фарах (Eine neue, hochselektive Methode zur photometrischen Bestimmung des Zirkoniums. Flaschka H., Farah M. Y.), Z. analyt. Chem., 1956, **152**, № 6, 401—411 (нем.)

При взаимодействии Zr с пирокатехиновым фиолетовым в присутствии комплексона III в среде ацетатного буферного р-ра (pH 5,2) образуется интенсивно окрашенное комплексное соединение (λ(макс.) 620 *мμ*), пригодное для фотометрич. определения Zr. К кислому анализируемому р-ру добавляют 3 *мл* 0,1 *M* р-ра комплексона **III**, 1 каплю 0,05%-ного р-ра метилового красного и нейтрализуют разб. NH_4OH до перехода окраски р-ра в отчетливо желтую. Добавляют разб. HCl или HNO_3 до перехода окраски в красную, устанавливают с помощью ацетатного буферного р-ра необходимое значение pH, добавляют 2 *мл* пирокатехинового фиолетового (р-р 0,386 *г* препарата в 100 *мл* воды разбавляют в отношении 1 : 10) и разбавляют буферным р-ром до 25 *мл*. Встряхивают, к ~ 12 *мл* р-ра добавляют 1—2 капли 1%-ного р-ра NH_4F, встряхивают и через ⩾ 30 мин. фотометрируют, употребляя р-р, обработанный NH_4F в качестве р-ра сравнения. Закон Бера выполняется при ⩾ 60 γ. При 3—60 γ Zr абс. погрешность редко превышают 1 γ. Описанный метод применим для определения Zr в присутствии посторонних ионов, имеющих собственную окраску. Мешают Sb, Sn и Hg (1+). U, Y, Ti, Cr и Th не мешают при соотношении Zr : M, равном от 1 : 100 до 1 : 300. Анионы — комплексообразователи и сильные окислители предварительно удаляют.

Т. Леви

23426. Определение циркония методом дифференциальной спектрофотометрии. Маннинг, Уайт (Differential spectrophotometric determination of zirconium. Manning D. L., White J. C.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1389—1392 (англ.)

Изучена возможность применения дифференциальной спектрофотометрии для определения больших кол-в Zr с помощью ализарина S в присутствии $HClO_4$. Закон Бера соблюдается при 1—1,6 *мг* Zr в 25 *мл*; коэфф. разброса точек 1%. Метод более быстр, чем весовой метод определения Zr осаждением миндальной к-той. Определению мешают F^-, SO_4^{2-} и PO_4^{3-}.

Р. Моторкина

23427. Определение циркония в стали колориметрическим методом после осаждения его в виде фосфата. Ховякова Р. Ф., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1956, сб., 57, 129—136

Zr осаждают фосфатным методом, осадок растворяют в HCl (1 : 1), и Zr в р-ре определяют методом бесстружковой колориметрии (Тананаев Н. А., Ховякова Р. Ф., Ж. общ. химии, 1951, 808). К р-ру прибавляют 8—10 *мл* NH_4OH (до помутнения), 1 каплю конц. HCl и разбавляют водой до метки. 5 *мл* полученного р-ра помещают в колориметрич. цилиндр емк. 10 *мл*, прибавляют 6 капель 0,2%-ного р-ра ализарина S и разбавляют водой до 6 *мл*. В другой цилиндр вводят 5 *мл* эталонного р-ра, 6 капель 0,2%-ного р-ра ализарина S и разбавляют водой до 6 *мл*. Разбавляют р-ры в обоих цилиндрах 1%-ным р-ром HCl, содержащим 1 каплю р-ра ализарина S в 1 *мл*, и через 5—10 мин. колориметрируют. Метод применим к анализу Cr-Ni-Zr-сталей. Продолжительность анализа 5—6 час.

Ф. Линкова

23428. Определение тория. Исибаси, Хигаси (トリウムの分析について. 石橋雅義, 東愼之介), 化學, Когаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 8, 5—8 (япон.)

Обзор за 1955 г. Библ. 28 назв.

23429. Дифеновая кислота как аналитический реактив на торий. Банерджи (Diphenic acid as an analytical reagent for thorium. Banerjee Gurupada), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 14, 417 (англ.)

При взаимодействии Th с дифеновой (2,2′-дифенилкарбоновой) к-той (I) образуется объемистый осадок, быстро осаждающийся даже в присутствии электролита CH_3COONH_4. Осадок имеет стехиометрич. состав $Th(C_{14}H_8O_4)_2$, нерастворим в воде и может быть использован для прямого весового определения Th в чистых р-рах и в р-рах, содержащих примеси других растворенных в-в. I использован для определения Th в монацитовых песках и промышленных отходах. Благодаря тому, что из кислых р-ров I не осаждают Th, но осаждает Zr, реактив применим для отделения Th от Zr при осаждении последнего при pH < 2. Осадок можно прокалить до $ThO_2 \cdot Fe^{3+}$, Hg (1+) и Ag мешают; Fe^{3+} для устранения помех восстанавливают аскорбиновой к-той. Ca, Ba, Fe^{2+}, Ti, Cr, Al, Cu, Mn, Co, Ni, Mg, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Hg^{2+} и Pd не мешают.

Т. Леви

23430. Спектрофотометрическое определение тория при помощи нитрозо-R-соли. Рао, Рао (Colorimetric estimation of thorium with nitroso R-salt. Rao K. V. Subbarama, Rao Bh. S. V. Raghava), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C) 14**, № 6, B 278—281 (англ.)

К порции монацитового экстракта, приготовленного описанным ранее методом (Venkataramanian M. и др., J. Indian Chem. Soc., 1950, **27**, 638), прибавляют 10 *мл* $1{,}152 \cdot 10^{-3}$ *M* р-ра нитрозо-R-соли (I). Полученный желтый р-р разбавляют до 50 *мл* и спектрофотометрируют при 460 (нулевой р-р — H_2O) или 420 *мμ* (нулевой р-р — реактив). pH р-ра поддерживают на уровне 2,74. Закон Бера соблюдается в пределах конц-ий 0—0,4563 *мг/мл* ThO_2. Умеренные кол-ва РЗЭ Се-группы определению не мешают. Определяемый минимум 1γ ThO_2. Методами непрерывных изменений и молярных отношений определены состав (Th : I = 1 : 1) и константа диссоциации ($2{,}6 \cdot 10^{-6}$ по 1-му методу и $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ по 2-му методу) комплекса. Дана вероятная структура комплекса.

Ф. Судаков

23431. Колориметрическое микроопределение пятивалентного ванадия с помощью каталитических реакций. Алмаши, Надь (Colorimetric microdetermination od vanadium (V) by an activated reaction. Almassy Gy., Nagy Z.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **6**, № 3-4, 339-344 (англ.; рез. русс., нем.) См. РЖХим, 1955, 625.

23432. Фотометрическое определение ниобия в присутствии титана. Манди (Colorimetric determination of niobium in the presence of titanium. Mundy Roy J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1408—1412 (англ.)

Роданидный метод определения Nb применен к определению Ni в присутствии Ti без предварительного отделения. Изучено светопоглощение роданидных комплексов Ti и Nb в пределах 320—800 *мμ*, а также тщательно исследовано влияние конц-ии реактивов (KSCN, ацетона, HCl, винной к-ты, $SnCl_2$, сульфатов и органич. реактивов) на развитие окраски. Расчет кол-ва Nb и Ti основан на том, что светопоглощение при 400 *мμ* обусловлено главным образом ниобием, а при 360 *мμ* — титаном (измерения производят при указанных длинах волн). Изучено также светопоглощение примесей и влияние их на определение Ti. Метод применен к анализу минералов и других продуктов, содержащих Ti и Nb.

Р. Моторкина

23433. Фотометрическое определение ниобия в минералах, рудах и концентратах. Пикап (Absorptiometric determination of niobium in minerals, ores, and concentrates. R. Pickup), Colon. Geol. and Mineral Resources, 1953, **3**, № 24, 358—367 (англ.)

Описан быстрый метод определения Nb, основанный на фотометрировании при 365 *мμ* желтого р-ра комплекса Nb с H_2O_2 в среде $H_3PO_4 + H_2SO_4$ (абсорбциометр Хильгера-Спеккера). При использовании смеси 80% H_2SO_4 и 20% H_3PO_4 наблюдается максим. интенсивность окраски Nb-комплекса и миним. интенсивность окраски Ti-комплекса. 0,10—24 *мг* Nb_2O_5 определяют в присутствии до 100 *мг* TiO_2 с незначительной погрешностью. В редких случаях приходится предварительно удалять мешающие элементы. Удаляют W при > 1 *мг* WO_3 (17,5 *мг* WO_3 эквивалентно 1 *мг* Nb_2O_5), Mo (3,6 *мг* Mo_3 эквивалентно 1 *мг* Nb_2O_5) и Pt (попадает во время подготовки пробы и разрушает Nb-комплекс); описаны способы удаления указанных элементов. V, Cr, Ce и U не мешают; присутствие Ta может привести к небольшим положительным ошибкам (10 *мг* Ta_2O_5 эквивалентно ∼0,1 *мг* Nb_2O_5).

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4364. J. L. C.

23434. Быстрое фотометрическое определение ниобия в колумбите, пирохлоре и других материалах с высоким содержанием ниобия. Пикап (Rapid absorptiometric determination of niobium in columbite, pyrochlore and other high-grade materials. Pickup R.), Colon. Geol. and Mineral Resources, 1955, **5**, № 2, 174—181 (англ.)

Разработанный ранее пероксидный метод определения Nb (см. пред. реф.) улучшен и применен к анализу материалов с высоким содержанием Nb. Продолжительность определения 3—4 часа; погрешность определения ±0,5% Nb_2O_5 для материалов, содержащих ∼ 50—75% Nb_2O_5. Мешают Mo, W и Ta при значительном их содержании в минерале.

Ф. Судаков

23435. Колориметрическое определение ниобия и тантала в рудах. Зайковский Ф. В., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 5, 553—559

Описан метод колориметрич. определения Nb и Ta с помощью пирокатехина и пирогаллола после отделения Nb и Ta от Ti и друг от друга с использованием описанного ранее способа (РЖХим, 1957, 1229). Метод испытан на различных искусств. смесях и рудах.

А. Зозуля

23436. Объемное определение трехвалентного хрома при помощи солей яблочной кислоты. Дремлюк Р. Л., Ермилова В. Н., Тр. Одесск. ун-та, 1956, **146**, сер. хим. н., № 5, 51—54

Предложен метод определения Cr титрованием щелочью по фенолфталеину в присутствии яблочной к-ты.

Р. Моторкина

23437. Фотометрическое определение хрома при помощи этилендиаминтетрауксусной кислоты. Нильш, Бёльц (Photometrische Chrombestimmung mit Aethylendiamintetraessigsäure. Nielsch W., Boltz G.), Metall, 1956, **10**, № 19-20, 916—920 (нем.)

Изучено оптич. поведение комплексного соединения Cr (3+) с этилендиаминтетрауксусной к-той и показано, что кривая светопропускания имеет два минимума в области, соответственно при 380—400 и 530—580 *мμ*. Оптимальное значение pH соответствует 4,10—4,15. Закон Бера выполняется при 250—3750 *γ/мл* Cr. При анализе Cu-Cr-сплавов навеску стружек 1 *г* обрабатывают 40 *мл* смеси к-т (1200 *мл* HNO_3, 1 : 1, 300 *мл* H_2SO_4, 1 : 1, 100 *мл* H_3PO_4, 1 : 1) и нагревают до паров SO_3. Вводят 20 *мл* воды, 20 *г* $CS(NH_2)_2$ (связывание Cu), добавляют 100 *мл* буферного р-ра с pH 7,5 (200 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ + 60 *г* NH_4NO_3 в 1 *л* р-ра), 20 *мл* р-ра

комплексона III (80 *г* в 1 *л* воды), 10 *мл* суспензии бумажной массы и кипятят 1 мин. Быстро охлаждают, разбавляют до 200 *мл*, фильтруют, первую порцию фильтрата отбрасывают и фотометрируют в 20-*мл* кювете фотометра Elko II при 550 *мμ*. Для построения калибровочной кривой пользуются р-ром $KCr(SO_4)_2$ с добавкой электролитич. Cu. Максим. погрешность $< 0{,}01\%$, продолжительность определения 13—15 мин. Т. Леви

23438. О некоторых методах объемного определения молибдена. Анкудинова Е. В., Петрашень В. И., Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1956, **41 (55)**, 3—10

Изучены методы объемного определения Mo, применяемые для анализа материалов с высоким содержанием Mo. Сделан вывод, что методы, основанные на восстановлении Mo (6+) до Mo (5+) металлич. ртутью, амальгамой Bi и металлич. висмутом, дают лучшие результаты, чем методы, основанные на восстановлении Mo (6+) до Mo (3+) амальгамированным Zn в редукторе Джонса и амальгамой Zn. Ф. Линкова

23439. Фотометрическое определение шестивалентного молибдена в присутствии трехвалентного железа. Чисар, Сарваш, Кукри (Molibdén (VI) kolorimetriás meghatározása vas (III) mellett. Csiszár Béla, Szarvas Pál, Kukri Éva), Acta Univ. debrecen., 1955, **2**, 189—195 (венг.; рез. англ.)

При определении Mo (6+) в присутствии Fe (3+) с помощью тирона (1,2-диоксибензол-3,5-дисульфонат Na) (РЖХим, 1954, 20368) в качестве маскирующего агента применен комплексон III (I). К р-ру, содержащему 30—500 γ Mo (6+) и 0—10000 γ Fe (3+), прибавляют 5 *мл* 1%-ного тирона, 5 *мл* 0,05 *M* I и 20 *мл* ацетатного буферного р-ра pH 5,7, р-р доводят до 50 *мл*. Фотометрируют при 380—390 *мμ*; можно применять также светофильтр S 42. При pH 5,4—7,2 интенсивность окраски не зависит от pH; для учета влияния I калибровочную кривую строят в присутствии I. По точности метод не уступает спектрофотометрическому. Г. Юдкович

23440. Качественное определение молибдат-иона диоксималеиновой кислотой. Саджая Н., Петрузашвили Л. (მოლიბდატიონის თვისებითი განსაზღვრა დიოქსი მალეინის მჟავას მოქმედებით. საჯაია ნ., პეტრუზაშვილი ლ.), თბილისის სახელმწ. პედაგოგიური ინ-ტის შრომ. Тр. Тбилис. гос. пед. ин-та, 1955, **10**, 611—613 (груз.)

При качеств. определении MoO_4^{2-} по известной роданидной р-ции в качестве восстановителя вместо $SnCl_2$ использована диоксималеиновая к-та (I). К 1 *мл* исследуемого р-ра добавляют 1 *мл* 10%-ной HCl, 1 *мл* 0,1 *M* I в 90%-ном спирте (р-р устойчив в течение дня) и 2 *мл* 1 *M* роданида. При взбалтывании смеси возникает характерная устойчивая красная окраска, характерная для комплексного соединения Mo (5+) с SCN^-, Fe^{3+} не мешает, так как восстанавливается избытком I. Открываемый минимум 0,01 *мг* Mo. В. Лукьянов

23441. Определение малых количеств вольфрама в рудах. Немировская А. Ф., Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1956, **41 (55)**, 23—25

0,5—1 *г* шеелитовой руды помещают в фарфоровую чашку и прибавляют 3—4 *мл* смеси конц. HCl и HNO_3; выпаривают досуха, остаток смачивают конц. HCl, прибавляют 5 *мл* воды, нагревают до растворения солей и отфильтровывают H_2WO_4 и H_2SiO_3. Осадок отмывают от Fe 5%-ным р-ром NH_4NO_3 и обрабатывают 25 *мл* 10%-ного р-ра NH_4OH на водяной бане в течение 20—30 мин. Прибавляют 5 *мл* магнезиальной смеси, фильтруют с бумажной массой и промывают. Фильтрат с промывными водами выпаривают досуха и прокаливают до удаления NH_4^+. К остатку приливают немного теплого 5%-ного р-ра щелочи, фильтруют, промывают горячим 0,5%-ным р-ром щелочи, разбавляют водой до 100 *мл* и перемешивают. 0,1—2 *мл* полученного р-ра помещают в колориметрич. пробирку, нейтрализуют 0,05 н. HCl по фенолфталеину, прибавляют 0,05 *мл* 0,5 н. HCl, взбалтывают и через 5 мин. прибавляют 1 *мл* 0,01%-ного р-ра метилового фиолетового (общий объем — 5 *мл*). Р-р взбалтывают и колориметрируют по стандартной шкале, установленной по титрованному р-ру Na_2WO_4. Точность метода 0,2% при содержании W 1,6%. Метод применим к анализу руд, содержащих до 10% Mo и большие кол-ва P и Si. Ф. Линкова

23442. О составе селенита уранила. Объемный метод определения урана. Джоши М. К., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 495—497

Установлено, что состав селенита уранила выражается ф-лой UO_2SeO_3. Для колич. определения U к р-ру UO_2SO_4 добавляют 1,5—2-кратный избыток H_2SeO_3 и абс. спирт до конц-ии его $\sim 50\%$. pH р-ра доводят до 4—5 5%-ным водн. р-ром CH_3COONH_4. Через 1 час. отфильтровывают желтовато-белый аморфный осадок UO_2SeO_3 через фильтр ватман-42, промывают абс. спиртом до удаления избытка H_2SeO_3 и растворяют в конц. HCl. В полученном р-ре Se определяют йодометрически. При определении 50—400 *мг* U ошибка не превышает 0,81% относительных. В. Лукьянов

23443. Выделение и определение микрограммовых количестве урана. Ралфс, Де, Элвинг (Isolation and measurement of uranium at the microgram level. Rulfs Charles L., De Anil K., Elving Philip J.), Analyt. Chem., 1956, **28**, **№ 7**, **1139—1143** (англ.)

Водн. р-р U (6+) экстрагируют р-ром купферона (I) в эфире при $CHCl_3$ для удаления ряда внутрикомплексных соединений металлов, водн. р-р подвергают электролизу при контролируемом катодном потенциале в присутствии р-ра I в эфире; по мере восстановлении U (6+) до U (3+) — U (4+) он превращается в устойчивый купферонат и переходит в органич. слой, из которого его реэкстрагируют при помощи 7 *M* HNO_3. Азотнокислый экстракт, после разрушения органич. в-в конц. HNO_3 и $HClO_4$, употребляют для фотометрич. определения U или, при следовых кол-вах последнего, для выделения его электролизом на Pt-тарелочке и измерения α-эмиссии. Для одновременного восстановления и экстракции U разработан цельностеклянный прибор. При миллиграмовых кол-вах и употреблении 30 *мл* р-ра пробы колориметрич. методом с $Fe(CN)_6^{4-}$ в среде 0,05 н. HNO_3 определяют 94% присутствующего U. В присутствии 20 γ природного U в качестве носителя и 0,03—0,13 γ радиоактивного U^{233} выделяют 86% U; погрешность α-счета 94%. Описанный метод применим для отделения U от продуктов его распада; при 0,07 γ U^{233} и ~ 10 γ природного U в качестве носителя выделено 85% U; примесь продукта распада с α-активностью составляет только 0,9%. Т. Леви

23444. Определение урана высокоточным спектрофотометрическим методом. Бейкон, Милнер (The determination of uranium by high — precision spectrophotometry. Bacon A., Milner G. W. C.), Analyst, 1956, **81**, № 965, 456—469 (англ.)

Для определения U в относительно чистых образцах U_3O_8 и металлич. U навеску (~ 2 *г* U_3O_8) растворяют в миним. кол-ве HNO_3 (уд. в. 1,42) и добавляют 20 н. р-р H_2SO_4 (20 *мл* на каждые 50 *мл* конечного р-ра). Кипятят, удаляют 10 мин. пары SO_3, охлаждают, разбавляют в ~ 4 раза и вновь кипятят, удаляя 5 мин. пары SO_3. Охлажд. р-р разбавляют до определенного объема (50 *мл*) и спектрофотометрируют при 430 *мμ*, употребляя в качестве р-ра сравнения р-р 2,3585 *г* U_3O_8, обработанный, как описано выше, и разбавленный до 50 *мл* при 23°. U_3O_8 предварительно прокаливают до

постоянного веса. Содержание U в пробе определяют по калибровочной кривой или расчетным методом. Лучшая воспроизводимость результатов достигается при максим. величине выражения $(\Delta A / \varepsilon_A) \times (C_1 / \Delta C)$, где ε_A — погрешность при отсчете ΔA, ΔA — разность оптич. плотностей испытуемого р-ра и р-ра сравнения, ΔC — разность конц-ий испытуемого р-ра и р-ра сравнения, C_1 — конц-ия р-ра сравнения. Т. Леви

23445. Определение урана в сталях. Цубаки, Хара (鉄鋼中のウランの定量. 椿勇,原重雄),分析化學. Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 6, 357—358 (япон.; рез. англ.)

Образец обрабатывают соляной к-той для окисления U до U^{4+} и Fe до Fe^{2+}. Р-р для осаждения U нейтрализуют твердым $(NH_4)_2CO_3$ и таким образом освобождаются от основной массы железа (70—80%). Осадок отфильтровывают, промывают и обрабатывают H_2SO_4 и HNO_3 и переосаждают твердым $(NH_4)_2CO_3$ для удаления Fe, Cr, V и Mo. U (6+) в фильтрате восстанавливают Zn-амальгамой и определяют перманганатометрически. А. Нагаткина

23446. Определение урана в водах и рассолах методом флуоресцентного рентгеноспектрального анализа. Кел, Рассел (Fluorescent x-ray spectrographic determination of uranium in waters and brines. Kehl W. L., Russell R. G.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1350—1351 (англ.)

Флуориметрический метод определения U в природных водах и в рассолах (РЖХим, 1955, 16197) модифицирован путем использования для анализа озоленного осадка флуоресцентного рентгеноспектрального метода. В качестве внутреннего стандарта употребляют р-р, содержащий 0,28 *мг* Y; р-р внутреннего стандарта добавляют к 500 *мл* анализируемого р-ра, осаждают U (в форме UO_2^{2+}) и Y (в форме фосфата), кипятят для удаления CO_2, устанавливают pH на уровне, соответствующем интервалу перехода окраски метилового красного, и полученный осадок озоляют. Для оценки кол-ва U измеряют соотношение между интенсивностями линий U-L_{α_1} и K_α для прибавленного Y. Линия Y-K_α ($\lambda = 0{,}831$ A) поглощается большинством элементов примерно в той же степени, как и линия U-L_{α_1} ($\lambda = 0{,}911$ A). Присутствие в озоленном осадке Au, Pt, Hg и Te мешает, Pb и Br мешают в небольшей степени. При наличии в пробе Y необходимо внесение соответствующей поправки при оценке интенсивности Y-K_α. Чувствительность метода $\geqslant$ 0,01 *мг* U, что соответствует содержанию в 1 *л* воды 0,01 γ/*мл* U. Продолжительность анализа $\sim$15 мин. Т. Леви

23447. Объемный персульфатнокобальтовый метод определения марганца в рудах и горных породах. Финкельштейн Д. Н., Петропавловская И. Б. (過硫酸鹽—鈷—容量法測定礦石和岩石中的錳. 芬斋里什坦Д. Н. 等), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 10, 527—529 (**кит.**)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 46169.

23448. Заметка об аналитических методах японского промышленного стандарта (JIS) для определения двуокиси марганца в марганцовых рудах. Китахара, Таннно, Сэки, Асахара (日本工業規格マンガン鑛石中の二酸化マンガン分析方法検討. 北原三郎, 谷野[illegible]一, 關治助, 淺原弘昌), 科學研究報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1956, **32**, № 4, 124—129 (япон.)

23449. Колориметрическое определение марганца в солях и сталях при окислении гипохлоритом и гипобромитом натрия в присутствии различных катализаторов. Дремлюк Р. Л., Грабчук О. Я., Тр. Одесск. ун-та, 1956, **146**, сер. хим. н., № 5, 47—49

Изучены условия колориметрич. определения Mn в виде MnO_4^- после окисления гипохлоритом или гипобромитом Na в присутствии $CuSO_4$, $NiSO_4$ или $CoSO_4$ (а также их смесей) в качестве катализаторов. Установлено, что лучшим катализатором является $CuSO_4$. Метод применен для определения Mn в сталях. Р. Моторкина

23450. Спектрометрическое определение рения и отделение его от молибдена. Мейер, Ралфс (Spectrometric determination of thenium and its separation from molybdenum. Meyer Robert J., Rulfs Charles L.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1387—1389 (англ.)

Изучено светопоглощение галогенидных комплексов Re (4+) и установлено, что наиболее пригодным для аналитич. применения является $ReCl_6^{2-}$. Спектрофотометрически установлено, что наилучшим восстановителем ReO_4^- до $ReCl_6^{2-}$ является солянокислый гидразин. Наличие максимума светопоглощения $ReCl_6^{2-}$ при λ 281,5 *мμ* позволяет определять Re в присутствии равных кол-в Mo без предварительного разделения. Разработан метод отделения больших кол-в Mo экстрагированием эфиром соединений Mo с купфероном. Р-р пербрената, $\sim$2 н. по H_2SO_4, разбавляют до 25 *мл*, добавляют 50 *мл* р-ра купферона в $CHCl_3$, встряхивают 3 мин., отстаивают и отделяют. Экстрагирование повторяют до полного обесцвечивания водн. слоя. Затем из водн. слоя чистым хлороформом извлекают следы купферона. Водн. р-р нейтрализуют NaOH, упаривают до 5 *мл*, добавляют 25 *мл* конц. HCl и 1 *г* солянокислого гидразина, кипятят 45—60 мин., охлаждают, разбавляют водой до 50 *мл* и измеряют светопоглощение при 265 и 281,5 *мμ*. Точность определения $\sim \pm 2\%$ при $\geqslant$ 0,1 *мг* Re. Р. Моторкина

23451. Спектрофотометрическое определение железа в сильнощелочной среде. 4,7-диокси-1,10-фенантролин как органический реактив для получения внутрикоплексных соединений двухвалентного железа. Шильт, Смит, Хеймбак (Spectrophotometric determination of iron in strong alkali media. 4,7-dihydroxy-1,10-phenanthroline as iron (II) organic chelation reagent. Schilt A. A., Smith G. Frederick, Heimbuch Alvin), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 809—812 (англ.)

При взаимодействии Fe(2+) с 4,7-диокси-1,10-фенантролином (I) даже в сильнощел. среде $\sim$18 *M* по NaOH) образуется окрашенное внутрикомплексное соединение, пригодное для фотометрич. измерений. I синтезировали ранее описанным методом (Snyder H. R., Freier H. E., J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 1320) и очищали путем перевода в хлоргидрат (обработка соляной к-той, обесцвечивающим углем, упаривание фильтрата, охлаждение и фильтрование). Для изучения оптич. поведения внутрикомплексного соединения Fe(2+) с I различные щел. р-ры (порции стандартного р-ра Fe(2+), 0,1 н. по HCl, с содержанием Fe 0,0001163 *г/г*, смешивали с 12 *мл* 10 *M* NaOH, 2 *мл* р-ра $NaHSO_3$ (200 *мг/мл*) и 2 *мл* 0,01 *M* р-ра хлоргидрата I, содержащего небольшой избыток NH_4OH) вносили в кювету спектрофотометра Кэри (модель II) или Бекмана (модель DU) и измеряли оптич. плотность при 520 *мμ*. Среднее значение молярного коэфф. погашения 14 800. Закон Бера выполняется при $\leqslant$ 6 γ/*мл*, при оптич. плотности $<$ 1,5. Анионы SCN^-, S^{2-}, SO_3^{2-}, ,SO_4^{2-} SO_3^{2-}, Cl^-, Br^-, J^-, ClO_3^-, JO_3^-, ClO_4^-, F^-, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, $HCOO^-$, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-}, $B_4O_7^{2-}$, цитрат, коплексонат, полиметафосфат и пирофосфат почти не мешают даже при конц-иях 1F. Мешают $>$ 2 γ /*мл* CN^-, $>$ 1000 γ/*мл* тартрата и $>$ 10 000 γ/*мл* $S_2O_3^{2-}$. Для определения Fe в песке, употребляемом для варки стекла, пробу 100 *мг* сушат 1 час при 120°, добав-

ляют 2 *г* эквимолекулярной смеси Na_2CO_3-K_2CO_3 и сплавляют в Pt-тигле; охлаждают, добавляют 5 *мл* воды, 1 *мл* р-ра $NaHSO_3$, 2 *мл* 0,01 *M* р-ра **I** в 1 *M* NaOH, нагревают почти до кипения, охлаждают, разбавляют до 25 *мл* и спектрофотометрируют, употребляя в качестве р-ра сравнения смесь реактивов. Результаты описанного метода и метода с батофенантролином практически совпадают. Т. Леви

23452. Потенциометрическое изучение метода определения иона двухвалентного железа в присутствии иона роданида. Лусена-Конде (Estudio potenciometrico de la valoracion de ion ferroso en presencia de ion sulfocianico. Lucena Conde Felipe. Acta salmant. Ser. cienc., 1954, **1**, № 1, 16 p.) (исп.)

Изучено потенциометрич. титрование Fe^{2+} в присутствии Hg^{2+} и установлена возможность определения Fe^{2+} путем титрования р-ром $Ce(SO_4)_2$ в среде $\sim$1 н. H_2SO_4, с Pt- и Hg_2Cl_2-электродами, насыщ. по K_2SO_4. Для определения Fe^{2+} в присутствии SCN^- последний маскируют в форме $Hg(SCN)_2$ или Hg^+SCN и титруют р-ром $Ce(SO_4)_2$ в среде 1 н. H_2SO_4. При выполнении анализа рекомендуется добавлять $HgSO_4$ в кол-ве, эквимолекулярном по отношению к SCN^-. Осуществлено титриметрич. определение Fe^{2+} в присутствии SCN^- и *o*-фенантролина в качестве визуального индикатора. Т. Леви

23453. Метод определения железа с помощью сульфосалициловой кислоты и его применение в анализе почв. Коутлер-Андерссон (The sulfosalicylic acid method for iron determination and its use in certain soil analyses. Koutler-Andersson Elisabeth), Kgl. lantbrukshögskol. ann., 1953, **20**, 297—301 (англ.)

Найдено, что метод дает воспроизводимые и точные результаты и может быть применен в анализе почв. Ф. Судаков

23454. Скоростной метод определения двухвалентного железа и общего содержания железа в основном шлаке. Ван До-куй, Сюй Чжи-цзя (碱性鋼渣中亞鐵與全鐵連續快速測定法. 汪多奎, 徐志佳), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 11, 517—518 (кит.)

При определении Fe в основном шлаке в качестве р-рителя вместо HCl применена H_3PO_4. Навеску шлака 0,2—0,5 *г* растворяют в 15—20 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,72) при $\leqslant$200—250°, охлаждают, прибавляют 150 *мл* воды и 3 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,84) и титруют 0,1 н. р-ром $KMnO_4$ с дифениламинсульфонатом Na в качестве индикатора (добавляют 2—3 капли 1%-ного р-ра к концу титрования). По кол-ву пошедшего на титрование $KMnO_4$ определяют кол-во Fe^{2+} в шлаке. Для определения общего содержания Fe в шлаке в р-р вводят 10 *г* металлич. Zn, нагревают 20 мин., быстро охлаждают и фильтруют, и быстро титруют 0,1 н. $KMnO_4$. Продолжительность анализа 30 мин. Описанный метод дает точные результаты и имеет преимущества перед методом, в котором для разложения шлака применяется HCl. Сун Ин-чжу

23455. Полярографическое определение трехвалентного кобальта. Раля, Фурникэ (Asupra dozării polarografice a Co^{III}. Ralea Radu, Furnică Mihai), An. ştiinţ. Univ. Iaşi., Sec., 1, 1955, **1**, № 1-2, 262—272 (рум.; рез. русс., франц.)

Co в присутствии других металлов определяют на фоне 2 *M* $NaC_7H_5O_3$ (**I**), 2 *M* $NaC_2H_3O_2$ (**II**), Na_2O_2 (**III**) в присутствии 0,2% р-ра желатины (**IV**) и 1 *M* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ (**V**). Co (2+) окисляется до Co (3+) и образует с **I** хорошо растворимый устойчивый комплекс зеленого цвета. Потенциал выделения Co на фоне **I** значительно положительнее, чем при других фонах; волна начинается уже при нулевой э. д. с. и кончается при 0,1 *в*. При определении Co (2+) к р-ру, содержащему 1—20 *мг* Co(2+), прибавляют 2 *мл* **I**, 2,5 *мл* **II**, $\sim$ 50 *мг* **III**, 0,5 *мл* **IV** и 2 *мл* **V**, разбавляют до 10 *мл* и через 20 мин. полярографируют. На указанном фоне Ni восстанавливается при потенциале от —0,9 до —1,3 *в* и не мешает определению Co. Для одновременного определения Ni и Co к фону добавляют NH_4OH и NH_4Cl в таком кол-ве, чтобы конечные конц-ии их составляли 0,5 *M*. Определению Co мешают Cd, Zn, Fe (3+), Cu и Mn. Для предотвращения влияния Fe (3+) и Cu к стандартному р-ру прибавляют такие кол-ва Fe (3+) и Cu, какие присутствуют в анализируемом р-ре. Б. Маноле

23456. Весовое определение двухвалентного палладия при помощи *n*-этилсульфонилбензальтиосемикарбазона. Комацу, Кида, Хироаки (*p*-エチルスルホニルベンザルチオセミカルバゾンによるパラジウム(II)の重量分析について. 小松壽美雄, 木田輝夫, 廣明仁), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 9, 1437—1438 (япон.)

23457. Определение содержания платины сухим путем. Гофман, Бимиш (Fire assay for platinum. Hoffman I., Beamish F. E.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1188—1193 (англ.)

Изучено влияние состава флюса и руды на степень извлечения Pt при помощи Pb и потери Pt при купелировании. Тигли помещали в печь с т-рой 975° и быстро повышали т-ру до 1150 или 1200°. Расплавы выливали в Fe-формы, и по охлаждении шлаки отделяли от Pb-корольков. Для определения Pt ($\leqslant$1 *мг*) в Pb-корольках применен колориметрич. метод со $SnCl_2$. Корольки обрабатывали 150 *мл* HNO_3 (1 : 4) $\sim$18 час., р-р фильтровали, остаток промывали горячей водой, фильтры помещали на $\sim$18 час. в печь с т-рой 400°, добавляли 0,5 *мл* р-ра NaCl, 2 *мл* царской водки, р-р выпаривали досуха (3-кратная обработка царской водкой, 3-кратная обработка HCl и затем водой). Р-р фильтровали в сосуд с 10 *мл* HCl, добавляли 20 *мл* р-ра $SnCl_2$ (Ayres G. H., Meyer A. S., Jr, Analyt. Chem., 1951, **23**, 299), разбавляли до 100 *мл* и фотометрировали в 2- или 5-*см* кюветах. В качестве р-ра сравнения употребляли р-р контрольного опыта с каждым флюсом. Для определения Pt в корольках, содержащих $\sim$5 *мг* Pt, применяли весовой метод с фенилмеркаптаном (Currah J. E., a. oth., Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit., 1956, **18**, 120); мешающие металлы отделяли путем гидролитич. осаждения (Gilchrist R., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1943, **30**, 89). Установлено, что при употреблении самых различных флюсов степень извлечения Pt является удовлетворительной. Кислый флюс с высоким содержанием SiO_2 дал наихудшие результаты. Наличие Co и Ni в Pb-корольке ведет к значительным потерям Pt при обработке к-той. Основной причиной обычных небольших потерь Pt является всползание на стенки тиглей и миграция Pt. Потери при купелировании (корольки помещают в печи с т-рой 900° и оставляют до удаления Pb и образования Ag-корольков; для обработки употребляют H_2SO_4) незначительны (при 25 γ Pt 0,2 γ, при 1000γ Pt 1—13 γ). Т. Леви

23458. Определение борной кислоты в электролитах для никелирования. Юрист И. М., Шахова П. Г. (鍍鎳電解液中硼酸的測定. 優列斯特 И. М. 等), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 10, 529 (кит.)
Перевод. См. РЖХим, 1955, 52193.

23459. Критическое изучение современных методов определения содержания углерода в почвах. Матон, Коттени, Ван-ден-Хенде (Critische studie van de voornaamste methodes ter bepaling van het koolstofgehalte in gronden. Maton A., Cottenie A. H., Van den Hende A.), Meded. Land-

bouwhogeschool en Opzoekingsstat. staat Gent., 1956, **21**, № 2, 175—193 (флам.; рез. франц., англ.)

Изучено 6 методов определения органически связанного С в почвах: 1) метод прокаливания; 2) метод окисления С при помощи 1 н. $K_2Cr_2O_7$; 3) метод окисления С при помощи $Ce(SO_4)_2$; 4) метод окисления С при помощи $KMnO_4$; 5) метод окисления 8%-ным р-ром $K_2Cr_2O_7$ и колориметрич. метод (РЖХим, 1955, 21557). Полученные результаты сравнены с данными элементарного анализа и биометрич. метода. Установлено, что метод 5 после модификации (Anne P., Ann. Agronomiques, 1945, **15**, 161) и колориметрич. метод, модифицированный авторами (продолжительность окисления снижена до 15 час., центрифугируют 5 мин. при 1700 об/мин.), являются наиболее пригодными для определения С в почвах (в особенности метод 5). Результаты хорошо воспроизводимы и отличаются от данных элементарного анализа менее, чем на 5%. Методы 1 и 3 мало пригодны для серийного анализа, и результаты их отличаются от данных элементарного анализа соответственно на 80 и 50%. Результаты метода прокаливания особенно плохо воспроизводимы. Результаты, полученные методами 2 и 4, занижены по сравнению с данными элементарного анализа на ~30%; тем не менее метод 2 особенно пригоден для серийных испытаний, а результаты метода 4 очень хорошо воспроизводимы. Т. Леви

23460. Полумикрометод определения углерода в железе и стали. Сколс (A semi-micro method for the determination of carbon in iron and steel. Scholes P. H.), Metallurgia, 1956, **53**, № 317, 129—131 (англ.)

Определение С в железе и стали выполняли методом, описанным ранее (Vaughan E. J., Whalley C., J. I. S. J., 1947, apr., **155**, 535—562). Применяли фарфоровые трубки типа T 6370 (30 × 1 *см*). Нагрев трубок в печи производили тремя SiC-элементами. Образец 10—50 *мг* или 50—200 *мг* (если % С достигает 0,05) прокаливали в фарфоровой (с примесью Al) лодочке «000» (16 × 4 × 3 *мм*) или «00» (29 × 5 × 5 *мм*) в токе O_2 (10 *мл/мин*) при 1300° С, взвешивали поглотительную трубку Прегля и подсчитывали содержание С (в %). Приведены данные прокаливания 7 опытных образцов и 1 образца стандартной стали. Среднее отклонение (% С): от ± 0,01 до ± 0,1. Дана схема расположения аппаратуры. Л. Чепелева

23461. Углерод в цветных металлах. Часть II. Содержание углерода в алюминии. Часть III. Содержание углерода в меди и медных сплавах. Фишер, Шмидт (Der Kohlenstoff in Nichteisenmetallen. Teil II. Der Kohlenstoffgehaltim Aluminium. Teil III. Der Kohlenstoffgehalt im Kupfer und in Kupferlegierungen. Fischer Joseph, Schmidt Walter), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1956, **9**, № 1, 25—28; № 6, 284—288 (нем.)

II. Содержание С в алюминии определяют методом сожжения при 1050—1100° в токе O_2, увлажненного пропусканием через 2 н. H_2SO_4. В качестве добавок к Al (навеска ~2*г*) употребляют Cu (равное весовое кол-во), Pb и Sn (по 0,1-кратному весовому кол-ву). Нагревание осуществляют так, чтобы Al с добавками образовал сплав до начала собственного окисления. Образующуюся CO_2 улавливают баритным р-ром, pH которого устанавливают потенциометрически и поддерживают на уровне 9,9, добавляя 1/60 н. $Ba(OH)_2$. Открываемый минимум 1γ С; продолжительность одного определения 15 мин. Приведены аналитич. данные для различных Al-материалов. Установлено, что чистый алюминий содержит < 0,0001% С. В листовом алюминии наблюдается завышенное содержание С в поверхностных слоях (до 0,7%). Л. Горин

III. 1—5 *г* анализируемого материала вводят в холодную часть печи, закрывают трубку для сожжения, доводят давление до 200 *мм* и pH поглощающего р-ра щелочи до 9,9, перемещают лодочку с пробой в зону для сожжения с т-рой 1100—1150°. Содержание С в исследованных образцах Cu варьирует от 0,5 до 19 *г/т*; даже электролитич. Cu содержит 5 *г* С на 1 *т* металла; в Cu-катодах содержатся еще большие кол-ва С. Анодное растворение Cu и ее последующее электролитич. выделение ведет к сравнительно небольшой очистке Cu от С. После переплавки, растворения в к-те и электролитич. выделения содержание С понижается до 1 *г* на 1 *т* Cu. Для определения С в медных сплавах, последние подвергают предварительному травлению. Содержание С в медных сплавах варьирует от 2,5 до 28 *г* С на 1 *т* металла. Часть I см. РЖХим, 1956, 51149. Н. Г. Полянский

23462. Определение углерода в алюминиевых сплавах. Гато, Такэяма (Determination of carbon in aluminium metals. Goto Hidehiro, Takeyama Shuro), Sci. Repts. Res. Insts Tohoku Univ., 1953, **A5**, № 2, 159—162 (англ.)

Образцы сплава растворяют обработкой р-ром $FeCl_3$; С определяют обычным методом сожжения (связанный С — в выделяющихся газах, графитовый С — в остатке). Резюме авторов

23463. Метод спектрофотометрии в инфракрасной области и его применение для определения окиси углерода. Луфт (L'analyse par absorption infrarouge et son application au dosage de l'oxyde de carbone. Luft K.), Rev. techn. luxembourg., 1956, **48**, № 2, 75—80 (франц.)

Описаны ИК-газоанализаторы для определения CO в воздухе. Прибор состоит из двух кювет A_1 и A_2, через которые проходят ИК-лучи двух идентичных источников S_1 и S_2; далее лучи поступают в камеры R_1 и R_2 с определяемым газом (CO). Ввиду того, что излучение, поступающее в R_1 и R_2, идентично, повышение т-ры и давления в обеих камерах одинаково, и мембрана, помещенная между R_1 и R_2, остается неподвижной. При внесении в A_1 анализируемой смеси часть характеристич. для полос CO излучения поглощается, излучение, поступающее в R_1. ослабляется, степень нагрева R_1 уменьшается и мембрана смещается. Степень смещения мембраны регистрируют при помощи электрич. устройства. Приборы градуируют в процентах CO и употребляют для замеров в интервале конц-ий CO 10^{-2} — 100% (изменяют длину R_1 и R_2 и чувствительность усилителя). При наличии других поглощающих в той же области примесей учитывают величину Q, равную $(A_s/A_m) \cdot (C_m/C_s)$, где A_s — отклонение, обусловленное конц-ией C_s газа — примеси, A_m — отклонение, обусловленное конц-ией C_m определяемого газа. Для смеси примерно равных кол-в CO, CO_2 и CH_4 Q $(CO_2/CO) = 10^{-4}$, J $(CH_4/CO) = 5 \cdot 10^{-5}$; погрешность составляет $\sim 10^{-4}$. При соотношении $CO_2 : CO$ и $CH_4 : CO \approx 100:1$ погрешность составляет соответственно 1 и 0,5%. Приборы, работающие по описанному принципу, используют при контроле синтеза аммиака, газов горения и в анализе крови. Т. Леви

23464. Определение микроколичеств окиси углерода в воздухе. Чжу Вэй-цзе, Гу Бинь-вэнь, Фань Хуа-ин (空氣中微量一氧化碳的測定. 朱惟傑, 顧斌文,范華英), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 9, 444—449 (кит.)

Метод основан на каталитич. окислении CO в CO_2 при помощи катализатора, состоящего из тонкоизмельченной смеси MnO_2 (60%) и CuO (40%). Анализируемый воздух, предварительно очищенный от CO_2 и влаги, пропускают через катализатор со скоростью 5 *л* в 50° мин. при 140—160°. Для промывания катализатора пропускают чистый воздух, окисленный газ

(CO_2) улавливают стандартным р-ром $Ba(OH)_2$. Избыток $Ba(OH)_2$ оттитровывают р-ром $H_2C_2O_4$. Погрешность определения составляет 0,5—2,7%. Сун Ин-чжу

23465. Определение углекислоты в воздухе. Брукль, Балцарчик (Zur Bestimmung der Kohlensäure in Luft. Brukl A., Balcarczyk L.), Acta phys. austriaca, 1956, **10,** № 3, 198—205 (нем.)

Изучены причины расхождений между результатами определения CO_2 (0,02—0,05%) в воздухе первоначальным и модифицированным (Pettenkofer M. V., Hesse W., Jahrschrift für gerichtl. Medizin, 1877, **31, 11**) методами Петтенкофера, при которых в качестве титранта употребляют, соответственно, 0,01 н. HCl и 0,01 н. $H_2C_2O_4$. Показано, что причиной этого расхождения (8—10%) является высокая растворимость $BaCO_3$, препятствующая отчетливому переходу окраски индикатора — фенолфталеина, и значительные потери CO_2 при титровании. При применении первоначального метода Петтенкофера рекомендуется добавлять $BaCl_2$ в кол-ве 30 *г/л* к 0,01 н. HCl и в кол-ве 11 *г/л* к поглотительному р-ру (0,01 н. $Ba(OH_2)$). При медленном титровании и соблюдении указанных условий погрешность определения не превышает 1—2%. Проверка метода Винклера (Winkler L. W., Z. analyt. Chem., 1933, **92,** 23), при предварительной нейтр-ции применяемого перегнанного спирта, показала достаточную точность этого метода. Значительное влияние света на результаты определения CO_2 в воздухе по методу Петтенкофера и отсутствие влияния при использовании метода Винклера объясняется связывающим CO_2 действием солей Ba. Т. Леви

23466. Колориметрическое определение кремния в силикатах. Тарутани (ケイ酸鹽中のケイ素の比色定量について. 樽谷俊和), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77,** № 9, 1324—1327 (япон.)

23467. Об абсорбции окислов азота водой и едким натром. Демус (Zur Absorption von Stickstoffoxyden durch Wasser und Natronlauge. Demus Heinrich), Chem. Technik, 1956, **8,** № 5, 285—295 (нем.)

С целью выяснения условий аналитич. применения процессов абсорбции NO, NO_2, N_2O и N_2O_3 водой и р-рами NaOH обсуждены противоречивые литературные данные и данные автора. Изучено влияние конц-ии NaOH на время поглощения NO_2 и N_2O_3. Для NO_2 время поглощения уменьшается с ростом конц-ии NaOH до 10 *г* на 100 *мл*, затем снова растет; для N_2O_3 минимум времени поглощения при конц-ии 30 *г* NaOH на 100 *мл*. N_2O_3 реагирует со щелочью быстрее, чем NO_2. Исследовано влияние конц-ии NaOH на поверхностное натяжение и вязкость р-ров. Эти свойства для р-ров NaOH, содержащих $NaNO_3$, выражены слабее, чем для р-ров NaOH той же конц-ии без $NaNO_3$. При поглощении N_2O_3 разб. р-рами NaOH выделяется NO. Скорость поглощения NO р-ром NaOH исследовалась с применением р-ров, подкрашенных фенолфталеином. Исследовано влияние конц-ии NaOH на растворимость NO и N_2O. Изучено взаимодействие NO с р-ром NaOH в зависимости от конц-ии; наибольшая скорость процесса при конц-ии 0,1—1 н. Описаны методы получения NO_2 и NO. Б. Анваер

23468. Определение азота в смесях нитратов и хлоридов. Форд (Analysis for nitrogen in nitratechloride mixtures. Ford O. W.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1956, **39,** № 3, 763—765 (англ.)

Предложен метод определения N в смесях NO_3^--Cl^-, в котором для устранения потерь N восстанавливают NO_3^- до NH_4^+ при помощи восстановленного Fe в присутствии разб. H_2SO_4. Навеску 0,5—2 *г* помещают в колбу Кьельдаля, добавляют 2—5 *г* восстановленного Fe и 25 *мл* воды; через 15—30 мин. вносят 25 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 1), оставляют до ослабления р-ции и кипятят 15—20 мин. для завершения восстановления. В присутствии органич. N, кол-во H_2SO_4 увеличивают до 50 *мл*; после кипячения добавляют 0,7 *г* HgO и нагревают 30 мин. Охлаждают, прибавляют 300—400 *мл* воды, K_2S и щелочь и отгоняют NH_3. При анализе $CO(NH_2)_2$ и смесей $CO(NH_2)_2$ с $NaNO_3$ получены результаты, практически совпадающие с теоретическими; добавление Cl^- в кол-ве, соответствующем соотношению $NO_3^- : Cl^- \geqslant 1:26$, на результаты определения N не влияет. Т. Леви

23469. Определение нитратного азота методом разложения смесью концентрированных фосфорной и йодистоводородной кислот. Охаси, Макисима (Determination of nitrate nitrogen by the strong phosphoric acid-iodic acid decomposition method. Ohashi Shigeru, Makishima Hiroshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29,** № 6, 700—703 (англ.)

К навеске в-ва (6—12 *мг* NO_3^-) прибавляют 1,5—2 *мл* конц. H_2SO_4, содержащей 70 *мг* салициловой к-ты, нагревают в течение ~15 сек. в пламени горелки до растворения нитрата. К горячему р-ру прибавляют ~50 *мг* $Na_2S_2O_3$ и нагревают на электрич. плитке 4—5 мин. до появления паров SO_3. Затем прибавляют 5 *мл* конц. H_3PO_4, охлаждают и вводят 1,5 *г* KJ. Соединяют реактор с генератором CO_2 через промывалку, увеличивают нагрев жидкости, удаляют воздух из реактора и присоединяют к нему азотометр. Нагревают смесь в реакторе до 200—250° и собирают образующийся газ в колбу. По окончании разложения переводят образовавшийся азот в азотометр, освобождая его от CO_2. В объем азота вводят поправку на контрольный опыт и рассчитывают содержание азота в в-ве. Д. Васкевич

23470. Колориметрическое определение нитритных ионов при помощи *п*-аминосалициловой кислоты. Суранова З. П., Тр. Одесск. ун-та, 1956, **146,** сер. хим. н., № 5, 69—73

Разработаны условия колориметрич. определения NO_2^- по образованию желтой окраски при действии *п*-аминосалициловой к-ты. Качественно изучены р-ции взаимодействия NO_2^- с 1,8-нафтиламинсульфонатом Mg и с некоторыми диазосоединениями. Р. Моторкина

23471. Способ определения аммиака в воздухе. Сянь Инь-линь, Хан Ши-нин (空气中氨的测定方法. 線引林, 杭世平), 中華衛生雜誌, Чжунхуа вэйшэн цзачжи, 1956, **4,** № 1, 42—43 (кит.)

Колориметрическое определение аммиака при помощи реактива Несслера. Сун Ин-чжу

23472. Определение фосфора осаждением его в виде оксиновой соли фосфорномолибденовой кислоты. Брабсон, Эдуардс (Determination of phosphorus by precipitation as oxine molybdophosphate. Brabson J. A., Edwards O. W.), Analyt. Chem., 1956, **28,** № 9, 1485—1487 (англ.)

Подробно изучен предложенный ранее весовой метод определения P в виде оксиновой соли фосфорномолибденовой гетерополикислоты (Brabson J. A. и др., Analyt. Chem., 1948, **20,** 504). Установлено, что взвешиваемое соединение после высушивания при 140° имеет состав $3C_9H_7ON \cdot H_3(PMo_{12}O_{40})$. Метод применен для определения P в сплавах и минералах, а также в нитридах P. Метод не уступает по точности методу определения P в виде $Mg_2P_2O_7$ и значительно превосходит его в быстроте. Р. Моторкина

23473. Весовое определение фосфатов в виде фосфата марганца и аммония. Шушич (Студиjа о гравиметриском одређувању фосфорне киселине манганом. Шушић Слободан К.), Зб. радова Пољопривредного фак. Ун-т Београду, 1956, **2,** № 1, 195—212 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Разработан весовой метод определения фосфатов

аммония и щел. металлов в виде $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$. Кислый р-р фосфата (конц-ия $> 5 \cdot 10^{-3}$ *М* P_2O_5) нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину или бромтимоловому синему, прибавляют 2 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и 2 *г* уротропина, нагревают почти до кипения и прибавляют каплями 1,5%-ный р-р $MnSO_4$ (20 *мл* на каждые 100 *мг* P_2O_5) при постоянном перемешивании в течение не менее 15 мин. 5 *мл* 2%-ного NH_4OH (или каплями 2%-ный NH_4OH до pH 7,6). Осадок фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель IG 3 или фарфоровый тигель A2, промывают сначала 0,1%-ным р-ром уротропина ($\sim$350 *мл* при 100 *мг* P_2O_5) до отрицательной р-ции на SO_4^{2-} с $BaCl_2$, а затем 5 *мл* 96%-ного C_2H_5OH, высушивают при 105° 1 час и взвешивают в виде $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$. Погрешность метода ±2%. Осаждение при т-рах $< 90°$ ведет к большим ошибкам. Н. Туркевич

23474. **Отделение ортофосфатов от органических фосфатов. Блум** (Separation of orthophosphates from organic phosphates. Blum Jacob J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1506 (англ.)

Изучена роль ряда органич. р-рителей и восстановителей при разделении ортофосфатов и органич. фосфатов по методу Мартина и Доти (Martin J. B., Doty J. H., Analyt. Chem., 1949, **21**, 965). Р. Моторкина

23475. **Определение содержания пятиокиси фосфора в поливанадатах. Флепс, Инцеди** (Polivandátok P_2O_5-tartalmának meghatározása. Fleps Valter, Inczédy János), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 9, 322—325 (венг.; рез. нем.)

Описан новый метод определения малых к-в P_2O_5 в присутствии большого к-ва V. Колич. отделение P_2O_5 от V производят ионообменным методом (Kakihana Nidetake, Bull. Soc. Chim. Japan, 1949, **22**, 242; Salmon J. E., Tieteze H. E., J. Chem. Soc., 1952, 2324). V задерживается в колонке (дауэкс 50), а в вытекающем р-ре определяют P колориметрически с применением аскорбиновой к-ты (РЖХим, 1955, 29192). При кислотности р-ра > 1 н. (по H_2SO_4) разделение неполное. Метод применен для определения P_2O_5 в технич. поливанадате Na, используемом для производства феррованадиевых сплавов. И. Криштофори

23476. **Определение фосфористого водорода и фосфорного ангидрида при одновременном содержании их в воздухе. Лю Юй-тан** (空气中磷化氫和磷酐共同存在時的分别測定法. 劉玉堂), 中華衛生雜誌 Чжунхуа вэйшэн цзачжи, 1956, **4**, № 1, 44—46 (кит.)

Воздух, содержащий PH_3 и P_2O_5, последовательно пропускают через горячую H_2O (поглощается только P_2O_5) и бромную воду (поглощается PH_3). Образующуюся в обоих поглотителях H_3PO_4 определяют фотоколометрич. методом при помощи $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot H_2O$. Описанным методом определяют 0,005 *мг*/10 *мл* P_2O_5 и 0,002 *мг*/*мл* PH_3. Сун Ин-чжу

23477. **Фотометрическое определение мышьяка в силикатных горных породах. Ониси** (ケイ酸塩岩石中のヒ素の比色定量法. 大西寛), 名古屋工業技術試驗所報告, Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, Repts Govt Industr. Res. Inst., Nagoya, 1956, **5**, № 3, 132—135, 15 (япон.; рез. англ.)

Для определения As применяют фотометрич. метод, являющийся более чувствительным, чем спектрографический. Пробу сплавляют с NaOH или со смесью $NaOH$-Na_2O_2 в Ni-тигле. Плав выщелачивают водой, подкисляют HCl и добавляют металлич. Zn; выделяющийся AsH_3 улавливают р-ром J_2-KJ-$NaHCO_3$. Прибавляют $(NH_4)_2MoO_4$, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и $NaHSO_3$ и образующуюся молибденовую синь фотометрируют с красным фильтром. Метод дает хорошие результаты при содержании 0,0—20 γ As. А. Нагаткина

23478. **Быстрый метод определения малых количеств арсина при помощи индикаторных трубок. Кобаяси** (検知管による微量ヒ化水素の迅速定量法. 小林義隆), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 8, 889—891 (япон.)

23479. **Применение производных триоксифлуорона в колориметрическом анализе. Определение сурьмы. Назаренко В. А., Лебедева Н. В.**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 5, 560—565

Методами непрерывных изменений, изомолярных серий и методом отношения молярных коэфф. погашения (ε) установлен состав комплекса фенилфлуорона [9-фенил-2,3,7-триокси-6-флуорон] (I) с SbO^+ ($SbO^+ : I = 1 : 1$); спектрофотометрически установлена константа равновесия р-ции $SbO^+ + HФ \rightleftarrows SbOФ + H^+$ (p*K* 6,88) и определен молярный коэфф. погашения комплекса ($\varepsilon = 34\,160$). Для определения Sb^{3+} в колбу емк. 25 *мл* помещают слабо HCl- или H_2SO_4-кислый анализируемый р-р (конц-ия Sb^{3+} после разбавления 0,05—6 γ/*мл*), прибавляют 10 *мл* 2,5 н. H_2SO_4 + 1 *мл* 1%-ный р-р желатины, перемешивают, прибавляют 2,5 *мл* 0,03%-ного р-ра **I**, перемешивают, разбавляют до метки H_2O и через 15—20 мин. фотометрируют с использованием светофильтра с максимумом пропускания в области 530 *мμ*. Измерение интенсивности окраски можно производить методом стандартных серий, однако при длительном стоянии (> 2 суток) на стенках сосудов отлагается красный налет комплекса. Другие производные триоксифлуорона, описанные ранее (РЖХим, 1956, 16373), особых преимуществ по сравнению с I не имеют. А. Зозуля

23480. **Фотоэлектрический метод определения сурьмы в припоях. Ишутченко Е. И., Елисеева В. М.**, Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 7, 791

Для определения 1,5—2,5% Sb в припоях марок ПОС-40, ПОС-30 и ПОС-18 навеску 0,1 *г* растворяют в 1 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,84), прибавляют 10 *мл* HCl (1 : 1) и 1 *г* NaCl и разбавляют соляной к-той до 100 *мл*. К 10 *мл* полученного р-ра прибавляют HCl до 50 *мл*, отбирают 10 *мл*, прибавляют 10%-ный р-р $NaNO_2$ и через 5 мин. разбавляют вдвое водой. Приливают 0,5 *мл* насыщ. р-ра $CO(NH_2)_2$, разбавляют до 50 *мл* и прибавляют 10 капель р-ра метилового фиолетового и 20 *мл* ксилола (или толуола). Водн. слой вторично экстрагируют ксилолом, органич. р-ры объединяют и фотометрируют с красным светофильтром. Примеси Cu, Bi и Al не мешают. Метод дает достаточно точные результаты, продолжительность анализа 45—50 мин. Т. Леви

23481. **Колориметрическое определение висмута в свинце с помощью тиомочевины. Ожигов Е. П.**, Сообщ. Дальневост. фил. АН СССР, 1955, вып. 7, 3—5

Предложен метод определения Bi, основанный на выделении Bi внутренним электролизом и колориметрич. определении в форме комплексного соединения с $CS(NH_2)_2$. Электролиз ведут с сетчатым Pt-электродом Фишера и пластинкой х. ч. Pb при 90° и перемешивании электрич. мешалкой (60 об/мин). Продолжительность электролиза 15 мин. Через 5—10 мин. Pt-электрод промывают водой, затем горячей разб. HNO_3 (1 : 3) и азотнокислый р-р используют для колориметрирования. При совместном определении Bi и Cu, полученные путем электролиза осадки Bi и Cu растворяют в HNO_3 (1 : 3), р-р разбавляют до 50 *мл*, аликвотную порцию (в зависимости от содержания Bi и Cu) смешивают с 20 *мл* 5%-ного р-ра $CS(NH_2)_2$, разбавляют до 100 *мл* и титруют стандартным р-ром Bi^{3+} в 0,5 н. HNO_3 (0,0001 *г*/*мл* Bi) по свидетелю (6 *мл* HNO_3, 1 : 8 разбавляют до 70—75 *мл*, добавляют 20 *мл* 5%-ного р-ра $CS(NH_2)_2$) до совпадения окрасок. Т. Леви

23482. **Определение малых количеств висмута в медных штейнах и концентратах. Мур** (The deter

mination of small amounts of bismuth in copper mattes and concentration products. Moore V. J.), Analyst, 1956, **81**, № 966, 555—556 (англ.)

К 1 *г* образца прибавляют 2 *мл* смеси $Br_2 + CH_3COOH$ (1 : 1) и оставляют на 5 мин.; прибавляют 10 *мл* конц. HNO_3 и оставляют еще на 5 мин. Прибавляют 5 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают до начала выделения паров SO_3, охлаждают, прибавляют 30 *мл* 10%-ной HNO_3, кипятят, отфильтровывают нерастворимый остаток, промывают фильтр и подвергают фильтрат электролизу при 2 *а* до окончания выделения осадка. Прибавляют 0,05 *г* Cu в виде р-ра $Cu(NO_3)_2$ и пропускают ток в течение 5 мин. Осадок на катоде растворяют в конц. HNO_3, к р-ру прибавляют 10 *мл* 1%-ного р-ра $Fe(NO_3)_3$ и избыток NH_4OH, кипятят 10 мин. и оставляют на 10 мин. на горячем месте. Осадок отфильтровывают, промывают смесью $NH_4OH + NH_4NO_3 + (NH_4)_2CO_3$, растворяют в горячей 10%-ной H_2SO_4, прибавляют 10 *мл* 50%-ного KJ, разрушают выделившийся J_2 0,5%-ным р-ром H_2SO_3 и прибавляют 5 капель избытка р-ра H_2SO_3. Кипятят 10 мин., отфильтровывают Se и Te и промывают осадок. К фильтрату прибавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра NaH_2PO_2, разбавляют водой до 100 *мл* и определяют содержание Bi на абсорбциометре Спеккера с фиолетовым светофильтром.

Ф. Линкова

23483. **Быстрый и точный метод для определения кислорода в некоторых газах. Видоизмененный метод Брэди. Силверман, Брадшоу** (A rapid and precise method for the determination of oxygen in certain gases. Modified brady method. Silverman Louis, Bradshaw Wanda), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 6, 514—526 (англ.; рез. нем., франц.)

Предлагаемый метод является видоизменением ранее описанного способа (Brady L. J., Analyt. Chem., 1948, 20, 1033), основанного на поглощении O_2 щел. р-ром нитрахинон-β-сульфоната Na (**I**) и определении уменьшения светопоглощения р-ра вследствие окисления **I**. Применение спектрофотометра Бекмана (530 *мμ*, зеленый фильтр) для измерения светопоглощения и более эффективной системы для перекачивания газов и жидкостей привело к значительному повышению чувствительности метода: нижняя граница чувствительности составляет 0,005 ч. O_2 на 1 млн. ч. анализируемого газа. Повышение воспроизводимости результатов определения достигнуто применением нового метода удаления следов O_2 из He, используемого в качестве газа-носителя для целей калибровки. Пропусканием He через жидкую натрий-калиевую эвтектику содержание O_2 понижается до 0,1 ч. на 1 млн. ч. He. Для повышения точности результатов содержание O_2 определяют по калибровочной кривой, которая сохраняет линейность при содержании O_2 от 0 до 100 ч. на 1 млн. ч. исследуемого газа. Продолжительность анализа ⩽ 1 час. Ошибка определения при самых низких конц-иях O_2 не превышает 40%.

Н. Полянский

23484. **Фотометрическое определение низких концентраций кислорода, растворенного в воде. Бухов, Ингбер, Брейди** (Colorimetric determination of low concentrations of dissolved oxygen in water. Buchoff L. S., Ingber N. M., Brady J. H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1401—1404 (англ.)

Для определения растворенного в воде O_2 использована р-ция окисления кислородом предварительно восстановленного глюкозой индигокармина. Фотометрирование происходят при 555 *мμ*. Изучено влияние Cu, Ni, Zn и Fe и определены их предельно допустимые конц-ии.

Р. Моторкина

23485. **Скоростной метод определения серы. Лю Юн-си, Ли Си-лань** (硫黄純度的快速定量. 劉永熹, 李喜蘭), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 12, 594 (кит.)

Определение S основано на р-ции $S + Na_2SO_3 = Na_2S_2O_3$. 0,2 *г* серы растворяют в 120 *мл* 5%-ного р-ра Na_2SO_3, прибавляют 3 *мл* 1%-ного р-ра стеариновокислого Na и нагревают при 100—102° до полного растворения серы (~ 3 часа). Охлаждают, добавляют 150 *мл* воды и 5 *мл* 40%-ного р-ра формальдегида, сильно взбалтывают и охлаждают льдом. Прибавляют 10 *мл* 20%-ной CH_3COOH и 5 *мл* 1%-ного р-ра крахмала и титруют 0,2 н. р-ром J_2. Продолжительность анализа 4 часа. Результаты анализа удовлетворительны.

Сун Ин-чжу

23486. **Определение серного ангидрида в портландцементе с помощью катионита. Донская Е. В., Волкова М. Г.**, Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 10, 1598—1599

Разработан ускоренный метод определения SO_3 в портландцементе с использованием ионообменных смол (вофатит P, сульфоуголь, эспатит) для отделения мешающих компонентов. Навеску портландцемента 0,5—0,7 *г* смачивают 3 *мл* воды, добавляют 3 *мл* HCl (уд. в. 1,19) и нагревают на водяной бане 10 мин. Добавляют 5 *мл* 1%-ного р-ра желатины и 50 *мл* воды, перемешивают и фильтруют через плотный фильтр в катионитовую колонку. В фильтрате определяют содержание ионов SO_4^{2-} по стандартному методу.

Р. Моторкина

23487. **Турбидиметрический метод определения серной кислоты в ваннах для хромирования. Толмачев В. Н., Хухрянский А. К.**, Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1956, **71**, 107—109

Изучены условия турбидиметрич. определения серной к-ты в виде $BaSO_4$ в ваннах для хромирования. Использован фотоколориметр.

Р. Моторкина

23488. **Фотометрическое определение сульфат-иона. Ламберт, Ясуда, Гротир** (Colorimetric determination of sulfate ion. Lambert Jack L., Yasuda Stanley K., Grotheer Morris P.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 800—801 (англ.)

Кол-во молекул азокрасителя амаранта, выделяющегося из красочного лака (образующегося при взаимодействии $Th_3(BO_3)_4$ с амарантом) под действием SO_4^{2-} пропорционально конц-ии SO_4^{2-} в р-ре. Для удаления HCO_3^{2-}, мешающего при содержании ⩾ 10 γ вследствие взаимодействия с красочным лаком, анализируемый р-р пропускают через колонку смолы амберлит IRC-50 в H-форме; PO_4^{3-}, мешающий определению SO_4^{-2}, обычно присутствует в воде в малых кол-вах, ⩾ 5 γ F^- связывают нитратом La. К р-ру, вытекающему из колонки (20 *мл*), добавляют 1 *мл* р-ра La^{3+} (0,779 *г* $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в 250 *мл* р-ра) и 2 полных ложки (приведен рис.) твердого красочного лака (продукт р-ции 0,01 *M* $Th(NO_3)_4$, 0,05 *M* $Na_2B_4O_7$ в 1 *л* р-ра центрифугируют, к $^1/_2$ осадка добавляют 100 *мл* 0,2%-ного р-ра амаранта, встряхивают, центрифугируют, промывают ацетоном, сушат 30 мин. при 60°, 2 часа при ~ 20 мин. и измельчают до 200 меш). Встряхивают 1 мин. и фотометрируют при 521 *мμ* в 10-*мм* кювете. При анализе природных вод суспендированные в-ва отделяют предварительным центрифугированием и фильтрованием. 500 γ Cl^-, 25 γ HPO_4^{2-}, 500 γ J^-, 15 γ F^-, 500 γ NO_3^-, 10 γ HCO_3^-, 500 γ Mg^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, K^+, Na^+, Ca^{2+}, NH_4^+, Fe^{3+}, OH^- (10^{-4} н. NaOH) и H^+ (10^{-3} н. HCl) не мешают.

Т. Леви

23489. **Качественное определение фтора при помощи роданистого железа. Вротек Е., Позигун А. И., Покрака С.**, Тр. Одесск. ун-та, 1956, **146**, сер. хим. н., № 5, 115—119

Изучены условия качеств. открытия F^- по обесцвечиванию $Fe(SCN)_3$. Предельное разбавление 1 : 100 000; открываемый минимум 0,01 *мг/мл*. Не мешают открытию F^- следующие анионы: Cl^-, ClO^-, ClO_3^-, ClO_4^-,

Br^-, BrO^-, BrO_3^-, J^-, JO_3^-, JO_4^-, CN^-, SCN^-, NO_2^-, NO_3^-, S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, $S_2O_8^{2-}$, AsO_2^-, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, CO_3^{2-}, BO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, PO_4^{3-}, PO_3^-, PO_3^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, MnO_4^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, CH_3COO^-, $C_2O_4^{2-}$, $HCOO^-$ и анионы оксикислот жирного ряда. Р. Моторкина

23490. Спектрофотометрическое определение фтора. Сравнительное изучение и оценка фотометрических данных. Сен (Spectrophotometric determination of fluoride. A comparative study and a suggestion for evaluating photometric data. Sen Buddhadev), Z. analyt. Chem., 1956, **153**, № 3, 168—176 (англ.)

Метод основан на обесцвечивании фтором реактива «Fe(3+) — сульфосалициловая к-та» (I), при pH 3,0—3,1. Спектрофотометрирование производят при 500 *мμ*. Для сравнения систем, к которым не приложим закон Бера, усовершенствован способ, предложенный ранее (Ringbom A. Z., analyt. Chem., 1938, **115**, 332) и заключающийся в определении процента ошибки по ур-нию: процент ошибки равен $2{,}3\ d \lg C \cdot 100/dI$, где C — конц-ия р-ра, I — светопоглощение. Автор предлагает изображать зависимость $dI = f(\lg C)$ графически. По оси ординат откладывается разница в светопоглощении (в %), по оси абсцисс — конц-ия ($\lg C$). Миним. конц-ия определяемого в-ва принимается за единицу и другие конц-ии выражаются в долях этой единицы. Разница в проценте светопоглощения (dI) между единицей конц-ии и другими конц-иями представляет собой значение ординаты, соответствующей $lgC \cdot d \lg C$ восстанавливается до dC, так как $d \lg C = \lg C - \lg 1 = \lg C$. Поэтому процент ошибки равен 230 × абсцисса × фотометрич. ошибка прибора/ордината. Д. Васкевич

23491. Пирогидролитическое отделение и спектрофотометрическое титрование фторидов в радиоактивных образцах. Ли, Эджертон, Келли (Pyrohydrolytic separation and spectrophotometric titration of fluorides in radioactive samples.. Lee J. E., Jr, Edgerton J. H., Kelley M. T.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 9, 1441—1443 (англ.)

Описана аппаратура, которая проверена при определении в тетрафториде и, смеси твердых фторидов и фторидов в р-ре. Контроль титрования осуществлялся на расстоянии. Относительное стандартное отклонение при определении 2,5—15 *мг* F^- в тетрафториде U составляло 3%. А. Зозуля

23492. Колориметрический метод определения активного хлора в хлорной извести. Кульберг Л. М., Борзова Л. Д. 漂白粉中活性氯的比色測定法. 庫列別爾格 Л. М. 柏爾索娃 Л. Д.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 10, 540 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 13242.

23493. Количественное определение гипохлоритов родамином Б. Дремлюк Р. Л., Сташко Н. М., Тр. Одесск. ун-та, 1956, **146**, сер. хим. н., № 5, 55—58

Разработан титриметрич. полумикрометод определения ClO^- (для конц-ий 0,01—0,001 н.) при помощи родамина Б. 20 *мл* титрованного р-ра родамина Б подкисляют 5 *мл* 1 н. H_2SO_4 и титруют р-ром гихоплорита до обесцвечивания. Метод применим в присутствии ClO_3^-. Продолжительность одного определения 3—5 мин. Р. Моторкина

23494. Спектральный анализ газов при давлениях, близких к атмосферному. Бочкова О. П., Шрейдер Е. Я., Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 16, 57—63

Определение Ne, He и Ar в воздухе производят при возбуждении спектров в разряде высоковольтной конденсированной искры по простой схеме. В колебательный контур включают сопротивление 30 *ом* и емкость 0,025 *μф*. В цепь, питающую контур, включают сопротивление 5000 *ом* для предотвращения перехода искрового разряда в дуговой. Электроды, Cu — проволоки диам. 2 *мм*, и выходное окно вставляют в разрядную трубку на шлифах, искровой промежуток 8—10 *мм*. Аналитич. линии: Ne 5876 — C 5880, Ar 4880—O 4871, He 5876 — C 5880 A. Чувствительность определения 0,1%. Спектры регистрируют на спектрографе с дисперсией 20 A/*мм* в области 4800 A. Давление в трубке 600 *мм* рт. ст., ток в первичной цепи 35 *а*. Градуировочные графики строят в координатах ΔS, $\lg C$. Вероятная ошибка анализа 5—8%. Разработана также методика полуколич. определения Ne, He и Ar на стилоскопе. При анализе He и Ne на O и N спектр возбуждают в капилляре диам. 0,5 *мм* и длиной 10—15 *см*, запаянном с одного конца. На внешние электроды подают напряжение от ВЧ-генератора ВГ-2. Трубку перед анализом промывают в процессе разряда смесью He или Ne с N или O при конц-ии 10^{-5}%. Аналитич. линии: N_2 3998 — He 3888, N_2^+ 4278—He_2 4625, N_2^+ 4600 — He 4625, 0,7772 — Ne 7839, O 7772 — He 7281 A. Определение N в Ne производят по абс. интенсивностям края полосы CN 3883 A. Спектры регистрируют на спектрографе ИСП-51. Чувствительность определения 10^{-4}% при условии промывания трубки. Ошибка анализа ±10%. Г. Кибисов

23495. Использование некоторых неокрашенных органических соединений для открытия иона феррицианида. Позигун Е. А., Тр. Одесск. ун-та, 1956, **146**, сер. хим. н., № 5, 75—76

Изучены условия качеств. открытия $[Fe(CN)_6]^{3-}$ по образованию окрашенных соединений с α-(I) и β-нафтиламином (II), α-(III) и β-нафтолом (IV), пирокатехином (VI), гидрохиноном (VI) и влияние ряда катионов и анионов на указанные р-ции. Открываемый минимум в γ соответственно для **I, II, III, IV, V** и **VI** составляет 2; 2; 6,6; 8; 2 и 20 при предельном разбавлении 1 : 10 000, 1 : 10 000, 1 : 3000, 1 : 2500, 1 : 10 000 и 1 : 1000. Р. Моторкина

23496. Определение воды в натриевой амальгаме. Окада, Ватанабэ, Сираками (ナトリウム・アマルガム中の水分の定量. 岡田長三・渡邊信淳, 白神修）, 京都大學工學研究所彙報, Кёто дайгаку кагаку кэнкэсё ихо, 1956, 9, март, 34 (япон.)

К амальгаме прибавляли толуол и извлекали воду в виде эвтектич. смеси с толуолом; полученный экстракт титровали реактивом Фишера. Для определения применяли герметичные приборы, изготовленные из стеклянных и металлич. трубок; для предотвращения приставания воды к стенкам трубок трубки во время опытов нагревали. Для конц-ий амальгамы 0; 0,08 и 0,26% соответственно получены следующие результаты (в *мг* H_2O на *кг* Hg): в стеклянной трубке 2,39, 2,18 и 2,36; в металлич. трубке 2,29, 2,19 и 2,57. Метод применим для контроля электролитич. ванн при произ-ве металлич. Na. Л. Левин

23497. Определение следов примесей в кремнии методом активационного анализа с использованием сцинтилляционной спектрометрии. Моррисон, Косгров (Activation analysis of trace impurities in silicon using scintillation spectrometry. Morrison George H., Cosgrove James F.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 810—813 (англ.)

Образцы кремния (0,05—1 *г*) вместе со стандартными образцами облучали в запаянных кварцевых ампулах в течение 3 суток потоком нейтронов ($\sim 3{,}4 \cdot 10^{12}$ на 1 *см/сек*). В указанных условиях Si превращается в Si^{31} ($T_{1/2}$ 2,6 часа), распадающийся с образованием P^{31}. P^{31} активируется, превращаясь в P^{32} ($T_{1/2}$ 14 суток), распадающийся с образованием S^{32}. После облучения образцы кремния обрабатывают смесью насыщ. р-ра KOH и 30%-ной H_2O_2 (1 : 1), добавляют соответствующий носитель, растворяют в соответствующих р-ри-

телях, разбавляют, аликвотные порции выпаривают досуха и измеряют γ-активность на сцинтилляционном спектрометре (приведена принципиальная схема) с детектором из кристалла NaJ. Для проверки описанного метода пользовались стандартными образцами Al. Чувствительность определения большинства элементов составляет 0,001—1 γ. Т. Леви

23498. Потенциометрическое определение хрома и ванадия в бокситах, бокситовых мергелях, красных закалках и продуктах выщелачивания глины. Сплитек (Potenciometrické stanovení chromu a vanadu v bauxitech, bauxitových slíncích, červených kalech a hlinitanových vyluzích. Splítek Rudolf), Hutnické listy, 1956, **11**, № 8, 489—490 (чеш.)

Определение Cr и V основано на титровании р-ров, содержащих 5—30 *мг* V_2O_5 или 2—10 *мг* Cr_2O_3, 0,01 н. р-ром $Ce(SO_4)_2$. Пробы боксита, бокситового мергеля или красных закалок растворяют при кипячении в смеси конц. HNO_3, конц. HCl и H_2SO_4 (1 : 1). При разложении боксита прибавляют несколько *мл* 40%-ной HF. Р-р выпаривают до появления паров SO_3, прибавляют H_2O до 200 *мл*, 2 *мл* 5%-ного $AgNO_3$ и 3 *г* $K_2S_2O_8$ или $(NH_4)_2S_2O_8$. Смесь кипятят 10—15 мин., прибавляют H_2O до 200 *мл*, 2 *мл* 5%-ного $AgNO_3$ и 3 *г* $K_2S_2O_8$ еще 15—20 мин. (для удаления Cl_2 и ClO_2). Р-р охлаждают, прибавляют 50 *мл* 85%-ной H_3PO_4, H_2O до 250 или 400 *мл* и титруют 0,01 н. р-ром соли Мора: до достижения максимума $\Delta E/\Delta C$. Затем титруют 0,01 н. р-ром $Ce(SO_4)_2$ до второго максимума, применяя каломельный электрод и титроскоп ($1{,}3 \cdot 10^6$ *ом*, чувствительность $\sim 10^{-9}a$). Продолжительность определения 4—5 час. Боксит, не растворимый в к-тах, сплавляют с 3-кратным кол-вом NaOH и 2-кратным Na_2O_2 в Ni-тигле. Плав выпаривают с 10-кратным кол-вом H_2SO_4 (1 : 1) до появления густых паров SO_3 и поступают, как описано выше. Продолжительность определения 3—4 часа. При анализе продуктов выщелачивания глины пробу подкисляют H_2SO_4 (1 : 1) до растворения $Al(OH)_3$, прибавляют еще 20 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), H_2O до 200 *мл* и поступают, как описано выше. Cl^- удаляют кипячением с 3 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$. Продолжительность определения 1,5—2,5 часа. Н. Туркевич

23499. Количественное определение благородных металлов и углерода в эклогитах и щелочных метаморфитах гнейсов Мюнхберга. Хан-Вейнхеймер (Quantitative Bestimmung von Edelmetallen und Kohlenstoff in Eklogiten und basischen Metamorphiten der Münchberger Gneismasse. Hahn-Weinheimer Paula), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 14, 324—325 (нем.)

Для определения микроколичеств благородных металлов спектрохим. методом проведено обогащение образцов на Pt-металлы с помощью гетероциклич. соединений Se и, в особенности хинолин-селена-2, образующих с ними растворимые в $CHCl_3$ внутрикомплексные соединения. После разрушения органич. в-ва конц. HNO_3 остаток смешивают с угольным порошком и исследуют в прерывной дуге. В серпентинитах найдено от 0,01 до 0,05 благородных металлов, преимущественно Pt. При исследовании C необходим спектрограф с большой разрешающей силой для получения спектрограммы с измеряемой линией CIII 2296, 86A. Определено содержание C в 32 серпентинитах (0,003—0,03% C) и в некоторых тальковых сланцах (0,001 C). Содержание C в эклогитах колеблется в широких пределах; выделяются эклогит с 0,45 C из Вейсенштейна у Штаммбаха. Г. Бергман

23500. Микрометоды, применяемые при исследовании железа. Малисса (Beiträge zur Mikromethodik in der Eisenforschung. Malissa H.), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 474—484 (нем.; рез. англ., франц.)

Обсуждена роль микрометодов в анализе железа и стали и приведены схемы, при помощи которых, пользуясь навесками 1—5 *мг*, можно осуществить определение Cr, Mo, V, W, Fe, Mn, Ti, Cu, Co и Ni, присутствующих в форме карбидов; Fe, Mn, P, Al, S и Si, присутствующих в форме нитридов, и Al, Mn Mg, Cr, Ti, Ca, Fe и Si, присутствующих в форме окисей. Т. Леви

23501. Полный химический анализ за 45 минут. Анфрайд (A complete chemical analysis in 45 minutes. Unfried W. T.), Mod. Cast., 1956, **29**, № 4, 86—90 (англ.)

Описан полный анализ углеродистых сталей (продолжительность ~45 мин.) и нержавеющих легированных сталей (продолжительность ~90 мин.). При содержании Cr < 2% навеску стали растворяют в 35 *мл* 70%-ной $HClO_4$ с добавкой 15—20 капель HNO_3 (1 : 2). Стали, содержащие > 2% Cr, и железо с содержанием Cr выше 2% растворяют в смеси 15 *мл* воды, 10 *мл* HCl и 10 *мл* HNO_3. Cr удаляют в виде $CrOCl_2$. Железо, содержащее менее 2% Cr, растворяют в HNO_3 (1 : 2) и окисляют Cr кипячением р-ра с $HClO_4$. Полученные р-ры отфильтровывают, осадки на фильтре промывают горячей водой и используют для определения Si, Nb и W общепринятым методом. В фильтрате определяют P (фотометрированием молибденовой сини при 650 *мμ*), Mn (титрованием перманганата арсенитом Na), < 2% Cr (восстановлением солью Мора и обратным оттитровыванием непрореагировавшего восстановителя р-ром $KMnO_4$), V (окислением р-ром $KMnO_4$ до V (5+) и последующим восстановлением V (5+) р-ром соли Мора), Ni при содержании 15—30% (взвешиванием диметилглиоксимата Ni), Mo (фотометрированием бутилацетатного экстракта роданидного комплекса при содержании Mo < 1,59 или осаждением α-бензоиноксимом при содержании Mo 5—10%) и < 0,50% Cu (фотометрированием рубената при 660 *мμ*). > 2% Cr определяют в отдельной навеске металла, растворяя пробу в смеси $HCl + HNO_3 + H_2O$, окисляя Cr^{3+} действием $HClO_4$ и, оттитровывая Cr (6+) избытком соли Мора, а затем р-ром $KMnO_4$. Н. Полянский

23502. Фотометрические методы анализа чугуна и стали. Копп, Циндель (Photometrische Untersuchungsverfahren für Gußeisen und Stahl. Kopp H., Zindel E.), Giesaerei, 1956, **43**, № 9, 210—218 (нем.)

Si, P, Mn, Cr, Mo, Ni и Ti в сталях и чугунах определяют известными методами (Si — весовым, а остальные элементы фотометрическими) из аликвотных частей р-ра, полученного при разложении навески смесью $HClO_4$ и HNO_3. W, Mo, V, Co, Cr, Ni, Mn и Ti в высоколегированных сталях определяют известными методами из одной навески после растворения в смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 и окисления HNO_3 (1,4). Кислотоупорные стали сначала обрабатывают 15 *мл* царской водки, кипятят для удаления окислов азота и затем обрабатывают смесью H_2SO_4 и H_3PO_4, окисляя $(NH_4)_2S_2O_8$ в присутствии $AgNO_3$ при 60°. Ti в сталях не содержащих Mo и V, колориметрируют с H_2O_2. Э. Навяжская

23503. Определение кремния и фосфора в железе и стали методом кулометрического титрования. Фукс, Вейзер (Coulometrische Titriezverfahren für die Bestimmung von Silizium und Phosphor in Eisen und Stahl. Fuchs Walter, Veiser O.), Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, **27**, № 7, 429—432 (нем.)

Кулометрич. определение Si и P основано на оттитровывании осадков фторосиликата K и фосформолибдата хинолина электролитически выделенными гидроксильными ионами. Кулометрич. метод определения Si применим для анализа железа и нелегиро-

ванных сталей. Для анализа сталей с добавками значительных кол-в карбидообразующих элементов метод несколько видоизменяют. Результаты кулонометрич. и весового определения Si в железе, нелегированных и высоколегированных сталях совпадают в пределах 0,02% Si. Ti, Zr, Ta, Nb и Al при содержании > 5% мешают определению. Кулонометрич. метод определения P применим для анализа всех сортов железа и стали, растворимых в HNO_3 и содержащих меньше 0,5% Si, 0,1% As, 0,2% V, 3% W, 2% Mo, 0,15% Ti и Zr. Ta и Nb мешают определению. Определение Si и P указанными методами длится 13—15 мин.

Н. Полянский

23504. Спектральное исследование меди в доисторических находках. Деркош, Майер, Нейнингер (Spektralanalytische Untersuchungen von urzeitlichen Kupferfunden. Derkosch J., Mayer F. X., Neuninger H.), Mikrochim. acta, 1956, № 11, 1649—1661 (нем.; рез. англ., франц.)

Обсуждены результаты качеств. анализа образцов самородной меди, Cu-изделий и Cu-руд, относящихся к концу каменного и началу бронзового веков. Анализ проведен на среднем кварцевом спектрографе при возбуждении спектров в обрывной дуге переменного тока с угольным или платиновым вспомогательными электродами. Были затруднения при классификации образцов и отнесении их к тем или иным известным в настоящее время месторождениям меди.

Т. Гуревич

23505. Применение современных аналитических методов при исследовании сырья для стекольного производства и стекол. Ланге (Die Anwendung moderner Analysenverfahren bei der Untersuchung von Glasrohstoffen und Gläsern. Lange Joachim), Silikattechnik, 1956, 7, № 9, 354—357 (нем.; рез. русс., англ.)

Для определения Ca, Mg, $CaCO_3$, $MgCO_3$, CaO и MgO в известняке, доломите и щелочно-известковых стеклах рекомендуется пользоваться комплексометрич. методами с применением в качестве индикаторов эриохрома черного Т и мурексида. Na_2SO_4 определяют титрованием фильтрата, полученного при пропускании анализируемого р-ра через колонку вофатита KPS 200 в H-форме, р-ром NaOH по метиловому оранжевому. В фосфатных стеклах P_2O_5 определяют в элюате, полученном пропусканием фильтрата после отделения металлов группы H_2S через вофатит, фотометрич. методом в форме фосфорномолибденовой сини. Описанные методы не уступают по точности классич., но требуют значительно меньшей затраты времени.

Т. Леви

23506 К. Химический анализ железных руд. Шваста, Шульцек. Перев. с чеш. (Analizy chemiczne rud żelaza. Švasta J., Šulcek Z. Tłum. z czes. Warszawa, Wydawn. geol., 1955, 47 s., il., 2,30 zł.) (польск.)

23507 К. Химический анализ пиритов. Шваста, Шульцек Перев. с чеш. (Analizy chemiczne pirytów. Švasta J., Šulcek Z. Tłum z czes. Warszawa, Wydawn. geol., 1955, 47 s., il., 3,30 zł.) (польск.)

23508 К. Быстрые методы анализа осадочных сидеритов. Наремский (Szybkie metody analizy syderytów ilastych. Narębski Wojciech. Warszawa, Wydawn. geol., 1955, 52 s., il., 3.50 zł.) (польск.)

23509 Д. Определение железа и алюминия трилонометрическим методом. Башкирцева А. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1956

23510 Д. Оксалатно-фторидный способ качественного капельного анализа силикатов. Смышляев С. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1956

23511 П. Способ определения химического состава материалов, в особенности металлов и их сплавов; прибор для осуществления этого способа. Калиновский, Малиновский (Sposób określania składu chemicznego materiałów, zwłaszcza metali i ich stopów oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu. Kalinowski Ludomir, Malinowski Włodzimierz). Польск. пат. 37855, 25.08.55

Предложен способ определения хим. состава металлов (напр., сталей с различным содержанием C, латуни с различным содержание Zn), основанный на сравнении потенциала электрода из исследуемого металла с потенциалом электрода с известным хим. составом. Предложены различные стандартные электроды и электролиты, которые могут быть использованы в указанном способе. Описан также прибор, с помощью которого можно определять хим. состав деталей машин и приборов.

Н. Туркевич

23512 П. Полярографический метод определения небольших количеств окиси углерода в газах, в частности в шахтных газах. Выкоукал, Линхарт (Způsob stanovení malých množství kysličníku uhelnatého v plynech zejména v plynech důlních, za použití polarografie. Vykoukal Jiří, Linhart Karel), Чехосл. пат. 83626, 5.05.55

Газ (~ 200 *мл*) пропускают через J_2O_5 при 110° и освободившийся J_2 поглощают р-ром KOH (10 *мл*). Образовавшиеся KJ и KOJ окисляют до йодатов пропусканием озона (Codfreye P. R. и др., Analyt. Chem., 1951, **23**, 1850) или брома (РЖХим, 1954, 18619). Прибавляют 0,5 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины и H_2O до 25 *мл*. Из порции р-ра удаляют O_2 пропусканием N_2 в течение 1—2 мин. и полярографируют. В случае окисления бромом удаляют избыток последнего насыщ. р-ром Na_2SO_3.

Н. Туркевич

См. также: Спектральный анализ 24068; 6935—6940Бх. Полярография 7783Бх. Технич. анализы 23800, 23886, 24298, 24627, 25106, 25230. Др. вопр. 22226, 22308, 22748, 24069, 24070, 24073, 24142, 24547, 24550, 25606; 6886Бх, 6898Бх, 6933Бх, 6963Бх.

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

23513. Применение продуктов термического разложения перманганата серебра в органическом элементарном анализе. Кёрбль (Verwendung des thermischen Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat in der organischen Elementaranalyse. Körbl J.), Mikrochim. acta, 1956, № 11, 1705—1721 (нем.; рез. англ., франц.)

Для полумикро- и микроопределений C и H предложен новый окислительный катализатор — продукт термич. разложения $AgMnO_4$, который помещают в пустую трубку для сожжения слоем в 3,5 *см* и нагревают до 450—550°. Скорость O_2 для полумикро- и микроопределений равна соответственно 15 и 8 *мл/мин*. Для приготовления $AgMnO_4$ растворяют 194 *г* $KMnO_4$ в 4 *л* кипящей воды и смешивают с 204 *г* $AgNO_3$. Полученные кристаллы отсасывают, промывают 1,5 *л* воды и растворяют в 4 *л* горячей воды. После растворения быстро фильтруют через стеклянный фильтр, промывают выпавшие кристаллы дистилл. водой и сушат при 60—70°. При 150° $AgMnO_4$ образует

объемистый продукт разложения, который прокаливают 1—3 часа при 500° и помещают в трубку для сожжения. Подробно исследован состав катализатора при нагревании его до разных т-р. Окислы N поглощают вне трубки для сожжения на поглотителе из MnO_2, осажденной на силикагеле. Катализатор применим для анализа соединений, в состав которых наряду с C и H входят N, Cl, Br, J, P, As и Hg. Приведены описание и схема аппаратуры. Д. Васкевич

23514. Одновременное определение общего содержания углерода и активности C^{14}. Метод сожжения. Габурел, Бейкер, Кох (Simultaneous determination of total carbon and carbon-14 activity. Combustion method. Gabourel John D., Baker Mary Jane, Koch Charles W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 795—797 (англ.)

Разработан метод сожжения, основанный на использовании трубки для сожжения с насадкой, совершенно не задерживающей CO_2, из Pt-сетки, гранулированного кварца (с т-рой 900—950°), MnO_2 на платинированном асбесте и Ag-ваты (с т-рой 175°). При необходимости измерения активности C^{14} CO_2 поглощают стандартным ~ 0,4 *M* р-ром NaOH, и кол-во CO_2 определяют оттитровыванием избытка NaOH после добавления 3 *мл* 1 *M* $BaCl_2$ и 3 капель 0,25%-ного р-ра фенолфталеина. По окончании титрования р-р слегка подщелачивают и осадок $BaC^{14}O_3$ используют для измерения активности при помощи счетчика Трэсерлэб SC-16, работающего по принципу Г.—М.-счетчика. При определении только содержания C для поглощения CO_2 можно пользоваться аскаритом. Описанный способ применим также для определения H (H_2O поглощают ангидроном). Метод использован для серийного анализа биологич. материалов. Т. Леви

23515. Одновременное определение кислорода и галоидов (хлора, брома и йода) в органических соединениях. Коршун М. О., Бондаревская Е. А., Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 2, 220—222

Метод основан на предварительном пиролизе навески определяемого в-ва в условиях, описанных ранее (Коршун М. О., Гельман Н. Э. Новые методы микроэлементарного анализа, 1949, стр. 56, 27), и пропускании продуктов разложения при 900° над катализатором — платинированной сажей,— расположенным слоем 3 *см*. O выделяется в виде CO, галоид образует галоидоводород; для полного превращения всего галоида в галоидоводород при любом кол-ве H_2 в анализируемом в-ве рекомендуется прибавление парафина, который при пиролизе выделяет H_2. Галоидоводород поглощают аскаритом и ангидроном; CO окисляют в трубке с нагретой до 100° CuO до CO_2, которую поглощают поглотителями, применяемыми для галоидов. Кислород определяют по привесу CO_2. Галоид можно определять также титрованием. Д. Васкевич

23516. Микроопределение хлора в малых навесках полимеров и сополимеров винилхлорида. Бейтер (The micro-determination of chlorine in small samples of polymerised and copolymerised vinyl chloride. Bather J. M.), Analyst, 1956, **81**, № 966, 536—540 (англ.)

Метод основан на окислении навески в-ва в закрытом сосуде с помощью Ce (4+) в присутствии конц. H_2SO_4. Выделившийся Cl_2 улавливают р-ром $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$. Навеску 1,5 *мг* полимера, помещенную в реакционную трубку, покрывают 75 *мг* порошкообразного двойного сульфата аммония и Ce (4+), прибавляют 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 и тщательно перемешивают. Растворяют 0,1 *г* $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ в 1,0 *мл* дистилл. воды в абсорбере (А), который присоединяют к реакционной трубке. Вводят реакционную трубку в отверстие медного блока, нагретого до 350°, через 50 сек. вынимают и охлаждают 2,5 часа. А отделяют, промывают реакционную трубку дистилл. водой, собирая промывные воды в А. Прибавляют 0,02 *мл* конц. HNO_3, 0,5 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$ и 0,25 *мл* нитробензола и избыток $AgNO_3$ оттитровывают р-ром KSCN. Описанным способом определено содержание Cl в сополимерах винилхлорида с винилиденхлоридом, винилацетатом или винилцианидом, а также в полихлорэтилене, неопрене, хлорированном и гидрохлорированном каучуке. Приведены чертежи реактора и А и схема аппаратуры. Д. Васкевич

23517. Определение металлов в органических соединениях. Обзор. Сайкс (The determination of metals in organic compounds. A review. Sykes A.), Mikrochim. acta, 1956, № 7-8, 1155—1168 (англ.; рез. нем., франц.)

Обзор методов определения Sb, B, Ge, Fe, Hg, Se, Si, Te, Sn, In, Li, Cu, K, Cd в металлорганич. соединениях. Библ. 58 назв. Е. Терентьева

23518. Оценка некоторых йодометрических методов определения перекисного числа жиров и модификации этого метода. Седлачек, Рыбин, Рааб, Бартоничек (Ocena niektórych metod jodometrycznych do oznaczania liczby nadtlenkowej tłuszczów i własne modyfikacje tej metody. Sedlaček Bohuslav A. J., Rybin Rudolf, Raab Jan M., Bartoniček Milos), Roczn. Państw. zakł. hig., 1956, **7**, № 4, 293—302 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследована точность определения перекисного числа 10 существующими методами и предложен видоизмененный метод. К 1 *г* жира прибавляют 25 *мл* смеси CH_3COOH (2 объемн. ч.) и $CHCl_3$ (1 объемн. ч.), 2 *г* $NaHCO_3$ 1 *мл* насыщ. р-ра KJ и полученную смесь кипятят 1 мин. на кипящей водяной бане в аппаратуре, состоящей из 100 *мл* колбы со шлифом 29/32 *мм*, воздушного холодильника длиной в 500 *мм* (внутренний диам. 5 *мм*) и бунзеновского вентиля для предупреждения проникновения воздуха в анализируемую пробу во время охлаждения. Содержимое колбы перемешивают, охлаждают 30 сек. в ледяной воде, разбавляют 30 *мл* воды и титруют 0,002 н. р-ром Na_2SO_3. К смеси CH_3COOH с $CHCl_3$, а также к применяемой воде добавляют такое кол-во 0,2%-ного р-ра J_2 в $CHCl_3$ или 0,002 н. водн. р-ра J_2, чтобы конечное содержание J соответствовало 0,2—0,5 *мл* 0,002 н. $Na_2S_2O_3$. Описанный метод принят в качестве стандартного в чехословацкой жиро-, мясо- и рыбопромышленности. Н. Туркевич

23519. Определение йодного числа методом Кауфмана. Штейндель (Oznaczenie liczby jodowej metodą Kaufmanna. Steindel Halina), Biul. Państw. inst. nauk. leczn. surow. rośl. Poznaniu, 1956, **2**, № 3, 160—163 (польск.; рез. русс., нем.)

Предложено ввести в Польскую Фармакопею 4-го изд. вместо метода Гюбля для определения йодного числа (ЙЧ) гидрирования метод Кауфмана. Установлено, что кол-во свободного Br в р-ре Кауфмана через 2 недели хранения уменьшается на ~2%, а кол-во J в р-ре Гюбля на ~20%. При определении ЙЧ 0,1—1 *г* жира (в зависимости от величины ЙЧ) растворяют в 10 *мл* $CHCl_3$, прибавляют 25 *мл* р-ра Кауфмана (12—15 *г* NaBr, высушенный при 130°, растворяют в 100 *г* CH_3OH; к 1 *л* такого р-ра прибавляют 5,2 *мл* Br_2), выдерживают 0,5 часа в темном месте, прибавляют 15 *мл* 10%-ного р-ра KJ и титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. При высоких ЙЧ пробу титруют после 2-часовой выдержки или ускоряют р-цию нагреванием пробы при 40—50° в течение 30 мин. Н. Туркевич

23520. Определение малых количеств алкоксильных групп в кремнийорганических соединениях. Сявцилло С. В., Бондаревская Е. А., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 5, 613—614

Ампулу с навеской этил- или фенилполисилоксана (0,02 ± 0,015 *г*) помещали в реакционную колбу, содержащую 3 *мл* свежеперегнанной HJ (уд. в. 1,69—1,70). Ампулу разбивали под слоем HJ и колбу соединяли с промывной склянкой, заполненной до половины смесью 10%-ных р-ров $CdSO_4$ и $Na_2S_2O_3$ (1 : 1). Промывную склянку соединяли с приемником, содержащим 4 *мл* 10%-ного р-ра CH_3COONa в лед. CH_3COOH и 5—6 капель Br_2. Перед определением через систему пропускают слабый ток CO_2, затем при определении этоксильных групп нагревают 45 мин. микрогорелкой до кипения; для определения бутоксильных групп нагревание ведут ступенчато: 30 мин. при 40°, 30 мин. при 60°, затем в течение 30 мин. т-ру повышают до 100°, после чего 15—20 мин. пропускают CO_2. Жидкость из приемника количественно переносят в конич. колбу, содержащую 1 *г* CH_3COONa, добавляют несколько капель HCOOH до обесцвечивания и исчезновения запаха Br, 2 *мл* H_2SO_4 (1 : 4) и 1 *мл* 10%-ного р-ра KJ. Выделившийся J_2 титруют 0,02 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Параллельно ставят холостой опыт. Наименьшее определяемое кол-во 0,01%. Точность метода 10% относительных. Приведена схема аппаратуры.

Д. Васкевич

23521. Фракционирование углеводородов методом адсорбции с добавкой двух компонентов. Мэр, Монтджар, Россини (Fractionation of hydrocarbons by adsorption with added components. Mair Beveridge J., Montjar Monty J., Rossini Frederick D.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 56—61 (англ.)

Метод фракционирования путем распределительной хроматографии (Martin A. J. P., Synge R. L. M., Biochem. J., 1941, **35**, 1358) применен для разделения ряда углеводородов (Y). В качестве добавки к адсорбированной фазе употребляли монометиловый эфир этиленгликоля или монометиловый эфир диэтиленгликоля, в качестве добавки к жидкой фазе — гептакозафтортрибутиламин или перфторциклич. эфир. Для опытов применяли колонку с адсорбентом (силикагель, сорт 70), предварительно обработанным компонентом, выбранным в качестве добавки к адсорбированной фазе; вносили смесь углеводородов и затем вводили компонент, выбранный в качестве добавки к жидкой фазе. Установлено, что степень разделения Y зависит от степени обмена между двумя фазами и, следовательно, от объема фаз. Достигнуто удовлетворительное разделение парафиновых углеводородов (ПУ) и циклопарафиновых (ЦУ). ПУ концентрируются в первой порции фильтрата. Разветвленные парафины, как правило являются более растворимыми во фторсодержащих органич. соединениях (ФОС), и в результате этого разделение разветвленных парафинов и ЦУ осуществляется легче, чем разделение нормальных парафинов и ЦУ. Рекомендуется осуществлять разделение при т-ре полного смешения ПУ и ФОС (или при несколько более высокой т-ре). Хорошие результаты получены в тех случаях, когда растворимость ПУ в ФОС примерно совпадает с растворимостью ЦУ в компоненте, добавленном к адсорбированной фазе. Метод применим для разделения моно- и дициклопарафинов. Т. Леви

23522. Оценка парафиновых углеводородов. Мучин, Гласман (Zur Beurteilung der Paraffine. Mutschin A., Glassmann Chr.), Z. analyt. Chem., 1956, **151**, № 3, 161—169 (нем.)

Изучена возможность оценки пригодности углеводородов для получения из них путем сульфохлорирования и омыления алкилсульфонатов и показано, что определение хим. характеристик и простых физ. констант несульфированных компонентов для данной цели неприменимо. Лучшие результаты получены при сравнении кривых светопоглощения в ИК-области и, особенно, микрофотографий, полученных в поляризованном свете, для анализируемого несульфированного компонента алкилсульфоната и несульфированного компонента, полученного в результате сульфохлорирования и омыления технич. углеводородов и их смесей.

Б. Шемякин

23523. Быстрое количественное определение антрацена. III—3. Фунакубо (アントラセンの迅速定量法に關する研究. 第 3 編 . 下) 船久保英一), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1956, 8, № 9, 6—15 (япон.)

Сообщение III—2 см. РЖХим, 1957, 4836.

23524. Очистка и анализ антрацена методом восходящей хроматографии. I. Фунакубо, Мацумото (成長分離法によるアントラセンの精製と分析. 1. 船久保英一, 松本祐太郎), 工業化學雜誌, Korё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 1, 29—31 (япон.) •

23525. Определение сероуглерода в пиперазиновых комплексах. Бут, Енсен (Determination of carbon disulfide in its piperazine compounds. Booth Roger E., Jensen Eric H.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 8, 535—538 (англ.)

Метод основан на освобождении CS_2 из комплекса путем гидролиза, немедленном экстрагировании хлороформом и спектрофотометрировании. Навеску, эквивалентную 120 *мг* пиперазинового комплекса CS_2, помещают в сосуд емк. 200 *мл*. Прибавляют пипеткой точно 100 *мл* хлороформа и 10 *мл* 14 н. H_2SO_4, плотно закрывают горло сосуда, встряхивают 1 мин. и нагревают 10 мин. или более в водяной бане при ~ 70°. Охлаждают в проточной воде, отбирают 25 *мл* хлороформного р-ра CS_2 через ватный тампон в кювету спектрометра и измеряют светопоглощение при 319 *мμ*.

Д. Васкевич

23526. Спектры и спектрофотометрический анализ хлорированных органических соединений. Сообщение I. Определение хлорекса в смеси с дихлорэтаном. Рогинская Ц. Н., Финкельштейн А. И., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 5, 602—605

Разработан анализ смеси хлорекса (β,β′-дихлордиэтилового эфира) по кривым поглощения в УФ-области. Определение ведут при 267,5 *мμ*, где кривая светопоглощения имеет максимум. При применении спектрофотометра СФ-4 средняя арифметич. ошибка ~ 4,0%. Чувствительность при толщине поглощающего слоя 1,0 *см* равна 0,2%. Продолжительность определения 3—5 мин. Для анализа осмоленных образцов, а также образцов, содержащих каучук, разработан метод анализа по спектрам поглощения в ИК-области. Анализ рекомендуется вести при 8,5 *μ* на спектрофотометре ИКС-11 с призмой из каменной соли и кюветой из KBr (толщина 0,1 *мм*). Источник излучения — стержень типа Нернста, дающий т-ру 1600—1700°. Средняя арифметич. ошибка ~5,5%, чувствительность 0,3%. Продолжительность анализа 15—20 мин. Исследованы спектры поглощения в ближайшей ИК-области; полученные результаты представляют интерес для разработки упрощенного метода спектрального анализа смеси хлорекса и дихлорэтана. Изучены спектры комб. расс. и показано, что они могут быть использованы для анализа.

Д. Васкевич

23527. Определение смеси паров четыреххлористого углерода и дихлорэтана в воздухе методом спектрометрии в инфракрасной области. Хеселтайн (Infrared determination of the mixed vapours of car-

bon tetrachloride and ethylene dichloride in air. Heseltine H. K.), Chemistry and Industry, 1956, № 35, 910—911 (англ.)

Для отбора проб анализируемого воздуха употребляют круглодонные колбы с запаянным отростком в нижней части и с пришлифованным краном в верхней части. В колбе замораживают 5 *мл* циклогексана (I), эвакуируют до остаточного давл. 1—2 *мм* рт. ст., доводят т-ру I до 18—20°, отбирают пробу воздуха и встряхивают. В случае необходимости отобранную пробу воздуха можно хранить ⩽ 10 дней. Для выполнения анализа пробу р-ра в I вводят в кювету с NaCl-окошком и спектрофотометрируют при ~ 12,7 (CCl_4) и 13,3 μ (дихлорэтан) на двулучевом ИК-спектрометре; вводят поправку на поглощение I. Для построения калибровочной кривой для конц-ий 0,4—20 *мг/мл* CCl_4 употребляют кювету длиной от 0,8 до 0,05 *мм*, для дихлорэтана — от 2 до 0,1 *мм*. Погрешность определения, как правило, составляет 1—2%.

Т. Леви

23528. **Масс-спектры спиртов. Фридел, Шулц, Шарки** (Mass spectra of alcohols. Friedel R. A., Shultz J. L., Sharkey A. G., Jr), Analyt. Chem., 1956, 28, № 6, 926—934 (англ.)

В ходе изучения кислородсодержащих соединений, образующихся в процессе получения синтетич. топлива, исследованы масс-спектры 69 спиртов — от метанола до ундеканола. Спектры получали при 70 *эв*, токе ионизации 10 μ*а*, т-ре ионного источника 250° и сканировании спектра от массы 17. Все образцы изучали в форме жидкостей. Полученные результаты табулированы. На основе спектров первичные спирты подразделены на соединения с нормальной или разветвленной цепью у γ-С-атома (или после него) и на соединения с разветвленной цепью у β-С-атома. Вторичные спирты подразделены на основе местоположения группы ОН при 2-, 3-, 4- и т. д. С-атомах. Третичные спирты подразделены на частично симметричные типы (диметил) и полностью несимметричные типы (метилэтил и т. д.). Масс-спектрометрич. метод применим для идентификации спиртов и анализа компонентов смеси спиртов. Приведен типовой анализ сложной смеси.

Б. Шемякин

23529. **Высокочастотное титрование. I. Титрование фенолов и смесей, содержащих фенолы в неводной среде. Карман, Юханссон** (High frequency titrimetry. I. Titration of phenols and phenolic mixtures in nonaqueous media. Karrman K. J., Johansson Gillis), Mikrochim. acta, 1956, № 11, 1573—1584 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучено ВЧ-титрование при 5 *Мгц* (в некоторых случаях титрование производилось при 3,5 или 7 *Мгц*) следующих одноатомных фенолов: фенола, *о*-, *м*- и *п*-крезолов, α- и β-нафтолов и 2-ретенола. Из 2- и 3-атомных фенолов изучены: пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол и флороглюцин. 0,5—5 *мг* в-ва растворяли в смеси бензол-метанол (2 : 1) и титровали р-ром CH_3OK в смеси бензол-метанол (10 : 1). Строили кривые изменения напряжения от кол-ва прибавленного CH_3OK. Каждая группа ОН в молекуле фенола давала точку перегиба на кривой титрования. При титровании смеси фенолов каждый компонент давал перегиб на кривой. Приведены схема аппаратуры и ячейки для титрования, описана техника проведения опыта. Погрешность метода ±1%.

Д. Васкевич

23530. **Хроматографическое разделение некоторых ароматических азотсодержащих соединений. Эдуардс, Паскуаль, Тейт** (Chromatographic separation of some aromatic nitrogen compounds. Edwards W. R., Jr, Pascual O. S., Tate Cilton W.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 6, 1045—1046 (англ.)

Приведены дополнительные сведения по разделению, идентификации и определению нитро- и нитрозосоединений хроматографич. и спектрофотометрич. методами (Edwards W. R., Jr, Tate C. W., Analyt. Chem., 1951, 23, 826); сообщены значения *R* для > 30 соединений (в ряде случаев для различных комбинаций адсорбентов, р-рителей и проявителей).

Б. Шемякин

23531. **Метод количественного определения акрилонитрила при помощи сульфита натрия. Терентьев А. П., Обтемперанская Т. И.,** Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 5, 638—639

Метод основан на р-ции акрилонитрила (I) с Na_2SO_3 по ур-нию $CH_2 = CHCN + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow (SO_3Na)CH_2CH_2CN + NaOH$; выделяющуюся щелочь оттитровывают к-той в присутствии тимолфталеина. В склянку с притертой пробкой в запаянной ампуле вносят точную навеску 0,05—0,08 *г* I, прибавляют 3—5 *мл* диоксана (высушенного и перегнанного над Na), разбивают ампулу стеклянной палочкой, смывают палочку диоксаном и из бюретки прибавляют 25 *мл* 0,25 н. р-ра Na_2SO_3. Р-р перемешивают и оставляют стоять при комнатной т-ре 1—1,5 часа или нагревают 30 мин. с обратным холодильником на водяной бане при 50—60°. Выделившийся NaOH оттитровывают 0,1 н. р-ром HCl в присутствии 3 капель тимолфталеина до исчезновения синей окраски. Ставят контрольный опыт (25 *мл* р-ра Na_2SO_3 и 3 капли индикатора). 1 *мл* 0,1 н. HCl соответствует 0,005306 *г* I. Точность метода + 0,2%.

Д. Васкевич

23532. **Метод технического анализа диметиланилина. Карпинский М. Н.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. В. М. Молотова, 1956, вып. 4, 275—278

Метод заключается в окислении диметиланилина (I) в кислой среде и конденсации его с фенолом с образованием красителя метилового фиолетового и сравнении окраски со стандартом. Точную навеску ~0,05 *г* I тщательно перемешивают с тонкоизмельченным NaCl, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и фенолом, выдерживают при 60—65° 5, 6 или 7 час. и после добавления нескольких капель HCl помещают в кипящую водяную баню на 30 мин. Образовавшийся краситель извлекают спиртом и наливают в фарфоровые тигли или стаканы, содержащие по 25 *г* каолина, в кол-ве, вычисленном по ф-ле $T = 1/1{,}084\ H$, где T — кол-во р-ра красителя в *мл*, H — навеска I. Содержимое стаканов хорошо перемешивают и сравнивают со стандартным р-ром красителя. Рекомендуется сравнивать пробы на предметном стекле, накрывая сверху таким же стеклом. При несовпадении окрасок укрепляют пробу или разбавляют стандартный р-р до получения одинаковых окрасок. Для получения одинаковых оттенков анализируемый и стандартный р-ры должны содержать одинаковые кол-ва спирта и воды.

Д. Васкевич

23533. **Определение малых количеств γ-пиколина в водных растворах β-пиколина методом газовой хроматографии. Меррей, Вильямс** (The determination of small amounts of γ-picoline in aqueous solutions of β-picoline by vapour phase chromatography. Murray W. J., Williams A. F.), Chemistry and Industry, 1956, № 38, 1020—1021 (англ.)

Метод основан на применении сильно полярной жидкости — глицерина для разделения пиколинов. При поглощении из водн. р-ров на целите 535 + глицерин (100 : 30) при 78° и последующем вытеснении азотом были получены следующие относительные значения продолжительности адсорбции (пиридин-1) : 2,6-лутидин 0,61; α-пиколин 0,88; β-пиколин 1,52 и γ-пиколин 1,85. При пользовании указанным сорбентом в колонке длиной 120 *см*, диам. 4 *см* при 78° предваритель-

ным подогревом разделяемой жидкости до 170° и вытеснением азотом под давлением удается выделить 0,5—1,5% γ-пиколина из 25%-ного водн. р-ра β-пиколина (∼0,1—0,4% в расчете на водн. р-р).

Д. Васкевич

23534. Колориметрическое определение пиридина в воздухе. Таренко М. И., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 5, 644—645

Исследуемый воздух, содержащий пары пиридина, просасывают через 2 поглотителя Зайцева, содержащие по 2 *мл* 0,1 н. H_2SO_4 со скоростью 20—25 *л/час*. Р-р из обоих поглотителей сливают вместе, 2 *мл* смешанного р-ра помещают в колориметрич. пробирку, нейтрализуют 0,1 н. р-ром NaOH по лакмусу, прибавляют 0,5 *мл* бромроданового реактива и 1 *мл* воды, насыщенной свежеперегнанным анилином. Одновременно по той же прописи приготовляют стандартную шкалу, содержащую 5—50 γ пиридина. Возникающую окраску сравнивают через 10—15 мин. Чувствительность метода 5γ на 5 *мл*. Пиколины, лутидины и коллидины дают такую же р-цию, но чувствительность ее значительно ниже. Разработанным способом определяют пиридин в воздухе в присутствии его гомологов и хинолина; никотин мешает определению. Для приготовления реактива к бромной воде прибавляют 5%-ный р-р KSCN до обесцвечивания, реактив хранят в темноте. Установлено, что при насыщении водн. р-ра пиридина и его гомологов сероводородом появляется желтое окрашивание, а при добавлении 30—35%-ного р-ра KOH — зеленое окрашивание. Р-ция мало чувствительна.

Д. Васкевич

23535. Ацетат гидроксиламмония в качестве реактива на карбонильные соединения. Хигути, Барнстейн (Hydroxylammonium acetate as carbonyl reagent. Higuchi Takeru, Barnstein C. H.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 6, 1022—1025 (англ.)

Оксимы, образующиеся при взаимодействии карбонильных соединений (I) с ацетатом гидроксиламмония (II) в среде CH_3COOH, представляют достаточно слабые основания и не мешают титрованию II хлорной к-той. Некоторые оксимы могут быть сами непосредственно оттитрованы с помощью $HClO_4$ в присутствии избытка II. Разработан метод приготовления II; исследована кинетика р-ции II с типичным кетоном и кинетика разрушения II в CH_3COOH. К 10 *мл* 0,5 *M* р-ра II в CH_3COOH добавляют I в кол-ве, достаточном для взаимодействия с∼50% II. По окончании оксимирования (20 мин. при обычной т-ре для альдегидов и простых алифатич. кетонов) р-р разбавляют до 100 *мл* CH_3COOH и аликвотную порцию 5 *мл* потенциометрически титруют р-ром $HClO_4$ (рН-метр Бекмана Н-2 со стеклянным и Hg_2Cl_2-электродами; насыщ. р-р KCl заменен 0,02 *M* р-ром LiCl в CH_3COOH). При опытах с соединениями, образующими нетитруемые оксимы, проводят контрольный опыт. Для определения I с небольшой реакционной способностью применяют меньший объем и более конц. р-р II. Присутствие к-т не мешает.

В. Шемякин

23536. Новая капельная реакция на формальдегид. Уэст, Сен (A new spot test for formaldehyde. West Philip W., Sen Buddhadev), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1460—1461 (англ.)

Предложена новая капельная р-ция обнаружения формальдегида по появлению красного окрашивания при взаимодействии его с цианистым комплексом Ni в присутствии диметилглиоксима. Метод является полуколичественным; чувствительность 0,5 γ. Многие органич. в-ва не мешают определению.

Р. Моторкина

23537. Новый метод количественного определения уксусного альдегида в воздухе. Шуцкий, Голешовский (Nowa metoda ilościowego oznaczania aldehydu octowego w powietrzu. Szucki Bohdan, Holeszowski Bogdan), Med. pracy, 1956, **7**, № 2, 115—120 (польск.; рез. русс., англ.)

Количественное определение уксусного альдегида (I) в воздухе основано на поглощении I конц. р-ром H_2SO_4 (уд. в. 1,84) и фотоколориметрировании сине-фиолетового продукта, образующегося при действии кодеина. Для приготовления стандартных р-ров I действием NH_3 на I синтезируют альдегидоаммиак, 1,386 *г* которого растворяют в 50 *мл* 95%-ного спирта, прибавляют 22,7 *мл* 1 н. спирт. р-ра H_2SO_4 и разбавляют спиртом до 100,8 *мл*. Р-р содержит 10 *мг* I в 1 *мл* и устойчив в течение 10 час. Для построения калибровочной кривой прибавляют к 1 *мл* свежеприготовленного 2%-ного р-ра кодеина в 50%-ной H_2SO_4 соответствующее кол-во стандартного р-ра, доводят при помощи H_2SO_4 до 4 *мл* и через 30 мин. фотоколориметрируют, применяя фильтр S 47. Закон Бера соблюдается в интервале 10—60 γ I. Анализируемый воздух пропускают со скоростью 30 *л/час* через 1 или 2 промывалки Шотта с пористым дном № 33 Gl, содержащие по 30 *мл* H_2SO_4. Определение производят с 3 *мл* полученного р-ра не позже 4—5 час. от начала процесса поглощения. Погрешность метода 3—7%.

Н. Туркевич

23538. Определение альдегидов в уксусной кислоте. Такаяма (酢酸中アルデヒドの分析．高山雄二)，工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 9, 1021—1024 (япон.)

23539. Определение диальдегидных звеньев в кукурузном крахмале, окисленном периодатом. Ранкин, Мелтреттер (Determination of dialdehyde units in periodate-oxidized cornstarches. Rankin J. C., Mehltretter C. L.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 6, 1012—1014 (англ.)

Предложены 2 метода определения степени окисления кукурузного крахмала при помощи периодата. 1-й метод основан на восстановлении групп COOH в окисленном крахмале борогидридом Na. По 2-му методу неизмененные остатки ангидроглюкозы в окисленном крахмале дополнительно окисляют метапериодатом Na и содержание диальдегидных звеньев находят по разности. Методы дают совпадающие результаты. Для анализа по 1-му методу применяют спец. аппарат, представляющий собой шаровидную воронку, соединенную через газовую бюретку и 3-ходовой кран с реакционной колбой, снабженной магнитной мешалкой.

Б. Шемякин

23540. Рентгеновские порошкограммы бензойных кислот. Роз, Кемп (X-ray powder diffraction patterns of benzoic acids. Rose Harry A., Camp Ann J. van), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 9, 1430—1432 (англ.)

Получены рентгеновские порошкограммы 25 соединений бензойной к-ты и приведены таблицы межплоскостных расстояний. Показана возможность различать соединения, имеющие одинаковые эмпирич. ф-лы и т-ры плавления. Для соединений, содержащих только C, H, O и N, использовали излучение Cr-K_α, отфильтрованное V; для бромсодержащих соединений использовали излучение Cu-K_α, отфильтрованное Ni.

Л. Смирнов

23541. Определение толуиловых и бензолдикарбоновых кислот и хлористых ксилилов по инфракрасным спектрам поглощения. Кобаяси, Нагахама, Акиёси (トリル酸，ベンゼンジカルボン酸，キシリルクロリド各異性體の赤外線吸收スペクトルによる定量．小林黎人，長浜靜男，秋吉三郎)，工業化學雜誌，**Когё кагаку дзасси**, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 8, 974—976 (япон.)

23542. Идентификация кислот лишая методом хроматографии на бумаге. Вахтмейстер (Identification of lichen acids by paper chromatography. Wachtmeister Carl Axel), Bot. notiser, 1956, **109**, № 3, 313—324 (англ.)

Идентификацию к-т лишая (КЛ) производят хроматографированием продуктов гидролиза КЛ. Навеску лишая 0,1 *г* обрабатывают кипящим C_6H_6 (5 × 0,5 *мл*), затем кипящим ацетоном (5 × 0,5 *мл*), фильтруют, экстракты упаривают до 0,5 *мл* и гидролизуют в щел. или кислой среде (описана методика проведения гидролиза). Бумагу ватман № 1 пропитывают 0,1 *M* Na_2HPO_4, 0,1 *M* Na_3PO_4 или р-ром $Na_2B_4O_7$ с pH 9, 0,1 *M* по H_3BO_3. Хроматографируют в нисходящем потоке; гидролизат (0,01—0,02 *мл*, содержание каждой КЛ 5—60 γ) наносят в виде пятен, диам. ~0,5 *см*. Р-рителями служат смеси *н*-C_4H_9OH-H_2O, *н*-C_4H_9OH-конц. NH_4OH или *н*-C_4H_9OH-C_6H_6-H_2O. При облучении УФ-светом ароматич. производные дибензофурана (порфириловая к-та) флуоресцируют голубовато-белым цветом, пульвиновой к-ты — желтым. При опрыскивании реагентом на основе диазотированного бензидина многие фенольные в-ва вступают на забуференной бумаге в р-цию сочетания, ведущую к образованию желтых, коричневых и красных азокрасителей. Реактив Гиббса дает голубые пятна, указывающие на наличие фенольных производных с H-атомом или группой COOH в пара-положении к фенольной OH-группе; наличие карбонильной группы обусловливает сероватый оттенок. *п*-Фенилендиамин дает желтые пятна с фенольными соединениями с OH-группой в орто-положении к альдегидной группе; хлорамин T дает желтое пятно с узниновой к-той. Выделены чистые КЛ, приведены R_f для ряда к-т на забуференной и незабуференной бумаге для различных систем р-рителей. Т. Леви

23543. Алкалиметрическое определение некоторых производных 4-оксикумарина в безводном пиридине. Янчик, Кёрбль (Alkalimetrické stanovení některých derivátů 4-hydroxykumarinu v bezvodém pyridinu. Jančík Fedir, Körbl Jiří), Českosl. farmac., 1956, **5**, № 7, 408—410 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Дикумарол, этилиден-*бис*-4-оксикумарин, пропилиден-*бис*-4-оксикумарин, варфарин, тиотан, дезокситиотан, дезоксипелентан, дезокситан и дезоксифен ведут себя в безводн. пиридине как довольно сильные к-ты и могут быть количественно определены алкалиметрически. 100—250 *мг* в-ва растворяют в 30 *мл* безводн. пиридина и титруют 0,1 н. спирт. р-ром KOH в присутствии 3 капель 0,05%-ного р-ра 3,4-диокси-4′-нитроазобензола до перехода окраски р-ра от желтой до интенсивно синей. Погрешность метода < 0,5%. Не получены удовлетворительные результаты при определении пелентана. Н. Туркевич

23544. Хроматография на бумаге комплексов аминокислот с металлами. Бек, Часар (Paper chromatography of amino acid-metal complexes. Beck M. T., Császár J.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **7**, № 3-4, 465—466 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 58508.

23545. Броматометрические методы определения *п*-аминосалициловой кислоты. Суранова З. П., Белоусова Е. М., Драницкая Р. М., Тр. Одесск. ун-та, 1956, **146**, сер. хим. н., № 5, 63—68

Разработан броматометрич. метод определения *п*-аминосалициловой к-ты с йодометрич. окончанием, а также прямой броматометрич. метод. Установлено, что индикаторы, обычно применяемые в броматометрии (индигокармин, метиловый оранжевый), не могут применяться при этом титровании. Р. Моторкина

23546. Хроматография динитрофенилгидразонов и динитрофенилбензоатов. Хьюлин, Кеннетт (Chromatography of dinitrophenylhydrazones and dinitrobenzoates. Huelin F. E., Kennett B. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 27, 715 (англ.)

Установлено, что из найденных различными авторами значений R_f для 2,4-динитрофенилгидразонов более правильными являются хорошо воспроизводимые низкие значения R_f, полученные методом нисходящей хроматографии. Р-рителем служил гептан (фракция 95—105°), промытый в течение 2 час. конц. H_2SO_4 (1/10 от объема гептана), водой и разб. р-ром Na_2CO_3, высушенный и перегнанный. Получены *R* (в скобках) для динитробензоатов метанола (0,21), этанола (0,30), 1-пропанола (0,39), 1-бутанола (0,47), 3-метил-1-бутанола (0,52), 1-гексанола (0,61), 2-октанола (0,69) и 1-деканола (0,73); для динитрофенилгидразонов формальдегида (0,12), ацетальдегида (0,20), пропионового (0,28), масляного (0,35), 3-метилмасляного (0,46), 3-этилмасляного, гептилового (0,55), 4-метилпентан-2-она (0,59), октилового-2 (0,66) и нонилового-2 (0,63) альдегидов. Д. Васкевич

23547. Фотометрический метод определения 2,4-дихлор-6-(*о*-хлоранилин)-*сим*-триазина и родственных соединений. Берчфилд, Сторс (A colorimetric method for the determination of 2,4-dichloro-6-(*o*-chloroanilino)-*s*-triazine, and related compounds. Burchfield H. P., Storrs Eleanor E.), Contribs Boyce Thompson Inst., 1956, **18**, № 8, 319—330 (англ.)

При взаимодействии пиридина (I) с 2,4-дихлор-6-(*о*-хлоранилин)-*сим*-триазином (II) и (родственными II соединениями) в щел. среде образуется соль четвертичного пиридиния, превращающаяся в интенсивно окрашенное шиффово основание, пригодное для фотометрич. измерений. Для анализа водн. р-ра к 5-*мл* аликвотной порции р-ра триазина добавляют 1 *мл* реактива (70%-ный водн. р-р I насыщают глицином и фильтруют), через 20 мин. вводят 1 *мл* 7 н. NaOH и фотометрируют с интервалами 1 мин. (р-р сравнения — смесь реактивов) при 440 *мμ* (аналогичный $\lambda_{(макс)}$ характерен для производных II, имеющих атом Cl в *о*-, *м*- или *п*-положении в бензольном кольце). Окраска не стабильна, по-видимому, вследствие гидролиза до производного меламина и глутаконовой к-ты и для получения воспроизводимых результатов используют значение оптич. плотности, измеренное через 2 мин. после добавления щелочи. Для анализа растительного экстракта последний выпаривают, добавляют 2 *мл* I, через 20 мин. добавляют 10 *мл* петр. эфира, встряхивают с 10 *мл* воды и водн. слой осветляют центрифугированием. К 2 *мл* водн. экстракта добавляют 1 *мл* 3 н. NaOH и фотометрируют, как описано выше. При выполнении р-ции в водн. среде молярный коэфф. погашения при 440 *м* μ составляет 54 000, в присутствии глицина (цистеина и аланина) интенсивность окраски увеличивается на ~ 40%. Наличие 1/30 *M* фосфатного буферного р-ра с pH 7 снижает интенсивность окраски на 10%. Закон Бера выполняется; определяемый минимум ≥ 0,2γ */мл*. Воспроизводимость результатов ± 1,5%. Т. Леви

23548. Цветные реакции. Часть III. Цветная реакция 2-метилхромонов с *м*-динитробензолом и ее значение для таксономической классификационной работы. Шёнберг, Махмуд Мохамед Сидки (Color test. Part III. A color test for 2-methylchromones with *m*-dinitrobenzene and its significance for taxonomic work. Schönberg Alexander, Mahmoud Mohamed Sidky), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 476—477 (англ.)

Предложена цветная р-ция для определения 2-метилхромонов и 2,6-диметилпиронов, являющихся винилогами ацетона. Несколько кристаллов испытуемого в-ва добавляют к 0,5 *мл* насыщ. (при 15°) р-ра *м*-динитробензола в смеси равных объемов CH_3OH и диоксана и прибавляют 2 капли 10%-ного NaOH. В течение нескольких секунд в случае 2,6-диметилпирона, 2-метилхромона, 2,6-диметилхромона, 2,3,7-триметилхромона, 2-метил-1,4-α — нафтопирона, виснагина (I), келлина (II), изокеллина, 5,7-диметокси-6-формил-2-метилхромона и 5-ацетокси-7-метокси-2,6-диметилхромона(ацетата эвгенитина) появляется фиолетово-красная окраска. 2-метил хромоны с фенольной группой, дающие окраску со щелочью, перед испытанием метилируют или ацетилируют. Бензальацетофенон, 2,6-дифенилпирон, 3-метилхромон, флавон, α-нафтофлавон, 2-стирилхромон, 2-стирилвиснагин, келлол, кумарин, ксантоксин (III), императорин (IV) окрашенных продуктов не образуют. Благодаря вышеотмеченному легко различить семена *Ammi visnaga* (L) и *Ammi majus* (L) метанол-диоксановый экстракт семян 1-го растения, содержащих **I** и **II**, при действии щел. р-ром *м*-нитробензола окрашивается в коричнево-фиолетовый цвет, а экстракт семян 2-го растения, содержащих **III** и **IV** — не окрашивается.

Н. Швецов

23549. Определение *п*-оксипропиофенона. Де-Лоренци, Кредали (Determinazione del *p*-ossi-propiofenone. De Lorenzi F., Credali G.), Bol. chim. farmac., 1956, **95**, № 8, 325—329 (итал.; рез. англ.)

Разработаны алкалиметрич. и броматометрич. методы определения *п*-оксипропиофенона (I), применяемого в качестве лечебного средства. Алкалиметрич. титрование производят в пиридиновом р-ре в присутствии тимолфталеина (II) или потенциометрически. 200 *мг* **I** растворяют в ~30 *мл* пиридина и титруют 0,1 н. спирт. р-ром KOH в присутствии 20—30 капель 0,1%-ного спирт. р-ра **II**. При броматометрич. определении растворяют 40 до 50 *мг* **I** в 10 *мл* 1 н. NaOH, добавляют 25 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$ (2,78 *г* $KBrO_3$ и 10 *г* KBr в 1 *л*), подкисляют 5 *мл* конц. HCl и 60 *мл* лед. CH_3COOH, взбалтывают смесь 5 мин., добавляют 15 *мл* 10%-ного р-ра KJ и 20—25 *мл* воды, взбалтывают еще 10 мин., разбавляют 50 *мл* воды и титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. При анализе таблеток «Possipione» Recordati отбирают более 20 шт., обрабатывают при помощи 20—25 *мл* пиридина, доводят пиридином до 50 *мл* и через 30 мин. фильтруют. 25 *мл* фильтрата титруют 0,1 н. спирт. р-ром KOH. При броматометрич. определении производят обработку таблеток при помощи 20—30 *мл* воды и 5 *мл* 1 н. NaOH и смесь разбавляют водой до 50 *мл*. Через 30 мин. центрифугируют, прибавляют к 10 *мл* полученного р-ра 25 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$, как описано выше.

Н. Туркевич

23550. Дифференцированное титрование трипептидов и дикетопиперазинов в продуктах поликонденсации этилового эфира глицина. Порошин К. Т., Козаренко Т. Д., Хургин Ю. И., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 5, 626—628

Для определения конц-ии триглицина использована последовательность образования биуретовых медных комплексов (БК) в зависимости от длины пептидов. Образование БК трипептидов при добавлении р-ра $CuSO_4$ начинается после связывания в БК более длинных пептидов; начало образования БК обнаруживают визуально («точка перехода»). Кол-во трипептидов в смеси с более длинными пептидами обнаруживают титрованием 0,04 н. р-ром $CuSO_4$ от точки перехода до окончания связывания ионов меди в БК (появление $Cu(OH)_2$). Для определения дикетопиперазинов их гидролизуют 2 часа при 40° в 0,1 н. NaOH до дипептидов, которые оттитровывают 0,04 н. $CuSO_4$. Измерено содержание дикетопиперазина и трипептида в продуктах поликонденсации этилового эфира глицина, полученных в разных условиях.

У. Хургин

23551. Микроопределение паратиона в воздухе и в растворах. Влахова (Mikrostanovení parathionu v ovzduší a v roztocích. Vlachová D.), Pracovní lékař., 1956, **8**, № 4, 289—291 (чеш.; рез. русс., англ.)

Метод колич. определения паратиона (0,0-диэтил-0-*п*-нитрофенилфосфат) (I) основан на его гидролизе в щел. среде, восстановлении освободившегося *п*-нитрофенола (II) при помощи $TiCl_3$, сочетании полученного продукта с *о*-крезолом и колориметрировании образовавшегося индофенолового синего. 0,1 *мл* пробы (водн. р-р с эмульгатором) нагревают с 2,4 *мл* 10%-ного NaOH в закрытой пробирке в кипящей водяной бане 5 мин., прибавляют конц. HCl, сначала 0,4 *мл*, а затем по каплям до исчезновения желтого окрашивания. Р-р доводят водой до 3 *мл*, прибавляют 1 *мл* 1 н. NH_4OH, 0,5 *мл* 1%-ного р-ра *о*-крезола, 0,5 *мл* 1%-ного р-ра $TiCl_3$, взбалтывают до исчезновения темного окрашивания и через 5 мин. фильтруют. Интенсивность синего окрашивания измеряют при 630 *м*μ на колориметре Колемана — Юниора через 30 мин. после прибавления $TiCl_3$. Открываемый минимум 2 γ **I**. Погрешность метода ± 2%. Для определения **I** в воздухе пропускают определенный объем воздуха через 2,5 *мл* 2,5 н. NaOH. Так как в технич. **I** может находиться свободный **II**, авторы рекомендуют параллельно определять также **II** без предварительного гидролиза. К 2 *мл* воды прибавляют 1 *мл* 10 н. NH_4OH, 0,5 *мл* 1%-ного р-ра *о*-крезола, 0,5 *мл* 1%-ного р-ра $TiCl_3$ и 1 *мл* пробы. Взбалтывают, фильтруют и фильтрат колориметрируют. Погрешность метода $< 10\%$.

Н. Туркевич

23552. Новый фотометрический метод определения пиретрина. Вильямс, Дейл, Суини (A new colorimetric method for pyrethrins. Williams H. L., Dale W. E., Sweeney J. P.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1956, 39, № 3, 872—879 (англ.)

Метод основан на возникновении красной окраски при нагревании пиретрина с реактивом, состоящим из 80% H_3PO_4 и 20% этилацетата. Окраска устойчива и специфична для пиретрина. Исследуемый материал измельчают и пиретрин экстрагируют 1 час скеллизольвом F в спец. экстракторе. Аликвотную часть экстракта, содержащую 25—100 пиретрина, упаривают на водяной бане, переносят в пробирку 30 × 150 *мм* и дополняют испарившийся р-ритель. Если в-во содержит заметные кол-ва масла или окрашено, то прибавляют 0,2 *мл* деобаза. Прибавляют 5 *мл* реактива, встряхивают 1 мин. и погружают в кипящую водяную баню на 3 мин. Переносят р-р в трубку 15 × 150 *мм*, центрифугируют со средней скоростью ~15 мин. до исчезновения пены, охлаждают до комнатной т-ры и измеряют светопоглощение р-ра на спектрофотометре Бекмана (модель В) при 550 *м* Пиперонилбутоксид, подавляющий окраску пиретрина, отделяют методом хроматографии.

Д. Васкевич

23553. Определение эпихлоргидрина в воздухе. Даниэл, Гейдж (The determination of epichlorhydrin in air. Daniel J. W., Gage J. C.), Analyst, 1956, **81**, № 967, 594—598 (англ.)

Метод определения эпихлоргидрина (I) в воздухе основан на окислении **I** при помощи HJO_4 до CH_2O и фотометрич. оценке кол-ва последнего в форме желтого продукта (3,5-диацетил-1,4-дигидролутидин), образующегося при взаимодействии CH_2O с NH_3 и ацетилацетоном. 2 *л* анализируемого воздуха просасывают со скоростью ~0,5 *л/мин* через 8 *мл* воды, разбавляют полученный р-р до 10 *мл*, добавляют 1 *мл*

0,1 *M* р-ра HJO_4, выдерживают 20 мин. в кипящей водяной бане, добавляют 2 *мл* 0,5 *M* р-ра Na_3AsO_3 и 2 *мл* реактива ацетилацетона (25 *г* CH_3COONH_4, 3 *мл* лед. CH_3COOH и 0,2 *мл* ацетилацетона растворяют в воде и разбавляют до 100 *мл*), нагревают еще 3 мин., охлаждают, разбавляют до 15 *мл* и фотометрируют при 412 *м*μ (фильтр Илфорд № 601). При визуальном колориметрич. определении в качестве эталонов пользуются р-рами K_2CrO_4; р-р, содержащий 1 *мг/мл* K_2CrO_4, равноценен по окраске р-ру, содержащему 20 γ/*мл* I. Описанный метод проверен на пробах воздуха с известной конц-ней I; удовлетворительные результаты получены при конц-ии I $\geqslant$ 10 *мг/м*³.

Т. Леви

23554. Микроскопическая идентификация микрограммовых количеств *d*-маннозы и *d*-ликсозы. Прямой синтез кристаллических фенилгидразонов *d*-маннозы и *d*-ликсозы методом диффузии растворителей. Уайт, Сикор (Microscopic identification of microgram quantities of D-mannose and D-lyxose. Direct synthesis of crystalline D-mannose and D-lyxose phenylhydrazones by solvent diffusion technique. White Lawrence M., Secor Geraldine E.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 6, 1052—1053 (англ.)

d-Манноза (в микроколичествах) быстро реагирует с фенилгидразином (I) в воде с образованием неописанного ранее бесцветного, кристаллич. фенилгидразона. Многие восстанавливающие сахара реагируют с I в присутствии CH_3COOH с образованием желтых, кристаллич. или гелеподобных фенилосазонов, пригодных для идентификации микроколичеств сахара. Описанный способ пригоден для обнаружения *d*-маннозы, *d*-фруктозы и *l*-арабинозы в элюатах, полученных при хроматографии на бумаге. Для приготовления диффузионной ячейки аликвотную порцию р-ра чистого сахара или деионизированный элюат из промытой эфиром хроматограммы помещают на предметное стекло микроскопа и высушивают при обычной т-ре до воздушно-сухого состояния. 1 μ*л* р-ра (80 *мг* I в 1 *мл* воды) помещают в ячейку, герметизируют с помощью минер. масла и наблюдают диффузию I и р-рителя и внешний вид продукта р-ции при 25- и 100-кратном увеличении в отраженном и проходящем свете, пользуясь для сравнения аутентичными сахарами. Через ~2часа, когда *d*-манноза почти полностью осаждается в виде фенилгидразона, реактив быстро удаляют, добавляют 1 *мл* уксусно-кислого фенилгидразинового реактива (1 *мл* 50%-ной CH_3COOH добавляют к 80 *мл* I) непосредственно к продукту р-ции или, в отсутствие последнего — к каплям р-рителя на предметном стекле. Отмечают нерастворимость некоторых бесцветных фенилгидразонов (*d*-манноза), исчезновение некоторых бесцветных фенилгидразонов (*d*-ликсоза или *l*-фукоза), время, требуемое для развития желтой окраски фенилосазона; для сравнения пользуются пробами аутентичных сахаров или их смесями.

Б. Шемякин

23555. Ацидиметрическое определение производных барбитуровой кислоты. Пётке, Хорн (Die acidimetrische Bestimmung der Barbitursäurederivate. Poethke W., Horn D.), Arch. Pharmazie, 1954, **287/59**, № 9-10, 487—495 (нем.)

Пробу производных барбитуровой к-ты (1 ммоль в смеси 24 *мл* C_2H_5OH и 15 *мл* H_2O) титруют 0,1 н. р-ром NaOH по тимолфталеину. В качестве свидетеля используют р-р, содержащий 2 *мг* Cu и 0,1 *мг* Cr в 50 *мл* NH_4OH. Погрешность метода ± 0,6%.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 22, 16353. Edward H. Sheers

23556. Изучение цветной реакции между *n*-диметиламинобензальдегидом и мочевиной или уреидокислотами. Клайн, Финк (Investigation of color reaction between *p*-dimethylaminobenzaldehyde and urea or ureido acids. Cline Richard E., Fink Robert M.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 47—52 (англ.)

Изучено влияние различных факторов на цветную р-цию между *n*-диметиламинобензальдегидом (I) и $CO(NH_2)_2$ или уреидокислотами. Р-цию выполняли на бумаге и в р-ре. При опытах с β-уреидокислотами подтверждено наличие р-ции равновесия между $RNHCONH_2$ и хлоргидратом I и образование хлоргидрата шиффова основания. Развитию окраски препятствует разбавление р-ров и изменение конц-ии HCl; оптимальная конц-ия HCl зависит от типа реагента (0,2 н. HCl для β-уреидоизомасляной к-ты, β-уреидопропионовой к-ты и $CO(NH_2)_2$; 2,5 н. HCl для α-уреидопропионовой и уреидоянтарной к-т; конц-ия I и реагента составляет во всех случаях 0,02 *M*). Результаты опытов подтверждают неизбежность затруднений при разработке оптимальных условий хроматографич. определения продуктов, образующихся при восстановлении пиримидина. Доказана возможность использования I при изучении гидролиза дигидропиримидинов в щел. р-ре; благодаря высокой чувствительности цветной р-ции I с уреидокислотами I может быть использован для опрыскивания хроматограмм в стандартных условиях т-ры, относительной влажности, скорости подачи воздуха и сушки.

Т. Леви

23557. Титрование слабых кислот и оснований, родственных нитрогуанидину. Де-Врис, Шифф, Ганц (Titrations of weak acids and bases related to nitroguanidine. De-Vries John E., Schiff Sidney, Gantz E. St. Clair), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1814—1815 (англ.)

Титрованием метилатом Na в диметилформамиде и этилендиамине или хлорной к-той в трифторуксусной к-те изучены кислотные и основные свойства нитрогуанидина, различных его замещенных и родственных ему соединений (1-амино-3-, 1-фенил-3-,1-(*p*-анизил)-3-, 1-(2-пиридил)-3-, 1-бензоил-3-, 1-бензил-3-, 1-метили-3-, 1-(β-фенилэтил)-3-, 1-(α-фенилэтил)-3-, 1-(*p*-диметиламинофенил)-3-, 1-(*p*-цианофенил)-3-нитрогуанидин и др.); при визуальном титровании в основных р-рителях удобно использовать в качестве индикатора азофиолетовый; при потенциометрич. титровании не удалось установить различие к-т по силе (p*K* ряда изученных соединений лежит в интервале 8,1—12,4); наилучшие результаты получены при титровании нитрогуанидина в трифторуксусной к-те.

А. Зозуля

23558. О продуктах обменного разложения при определении сульфатиокарбамида. Вагнер (Über Umsetzungsprodukte bei Sulfathiocarbamid — Gehaltsbestimmungen. Wagner Günther), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 1, 39—47 (нем.)

Изучены различные методы определения сульфатиокарбамида (бадионал) (I). 1. Метод с Ag_2SO_4 и BrO_3^- (Wojahn H., Pharmazie, 1950, **5**, 158). 2. Взаимодействие с аммиачным р-ром $AgNO_3$ и оттитровывание избыточного Ag^+. 3. Дисульфидный метод (окисление J_2 в слабокислом р-ре) (Broese R., Süddtsch. Apotheker — Ztg., 1951, **91**, 95). 4. Гипойодитный метод (Wojahn H., Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges., 1951, **284**, 243). 5. Методы Китамуры (окисление H_2O_2 в щел. р-ре) (Kitamura R., J. pharmac. Soc. Japan., 1934, **54**, 1; 11; 1935, **55**, 72; 1937, **57**, 253). Для исследования образующихся продуктов обменного разложения использовали методы хроматографии и ионофореза на бумаге. Установлено, что при методе 1, при отгонке с водяным паром, под действием присутствующей H_2SO_4 3,5-дибромсульфанилцианамид гидролизуется до 3,5-дибромэйвернила; часть последнего превращается в 3,5-дибромпронталь-

бин. При методе 2, при оттитровывании избыточного Ag^+, из I количественно образуется сульфанилцианамид. При методе 3 ионофорезом обнаружено наличие в-ва, перемещающегося по направлению к катоду (*бис*-*n*-аминобензолсульфамидиминометилдисульфид, образующийся при окислении I йодом, является основанием). При методе 4 образования эйвернила не обнаружено; реакционный продукт расщепляется с образованием I сульфанилцианамида и S; последняя реагирует с NaOH с образованием Na_2S, окисляемого NaJO до SO_4^{2-}. При методе 5 доказано образование в качестве промежуточного продукта *n* - аминобензолсульфамидоиминометилсульфиновой к-ты, ведущей к получению в щел. среде эйвернила.

Т. Леви

23559. О цветных реакциях с диазосоединениями. Розенталер (Ueber Farbreaktionen mit Diazoverbindungen. Rosenthaler L.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 12, 261—262 (нем.)

Рассмотрены известные и вновь открытые р-ции между диазосоединениями (I) и другими органич. соединениями, приводящие к образованию окрашенных в-в, применяемых в аналитич. химии. Ряд в-в, дающих с I цветные р-ции, относятся к числу гетероциклич. соединений и являются производными пиримидина, имидазола и пурина. Приведен возможный механизм р-ций.

Б. Шемякин

23560. Фотометрическое определение гидрированных алкалоидов спорыньи. Пём (Die photometrische Bestimmung von hydrierten Mutterkornalkaloiden. Pöhm M.), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 6, 324—326 (нем.)

С помощью фотометра Цейсса — Пульфриха измерена экстинкция р-ра дегидролизергиновой к-ты (I); при употреблении р-ра I с конц-ией 5,70 *мг* в 100 *мл* и фильтра S 61 экстинкция составляет 1,00; аналогичная величина экстинкции получена при употреблении фильтра S 57 для р-ра I с конц-ией 4,73 *мг* в 100 *мл*. Путем умножения результатов определения I соответственно на фактор 1,211; 2,159; 2,033; 2,263; 2,085 и 2,137 определяют содержание дигидроэрго-метрина, дигидроэрготамина, дигидроэргозина, дигидроэргокристина, дигидроэргокорнина и дигидроэргокриптина. Ввиду того, что для природных алкалоидов при использовании указанного фотометра величина экстинкции, измеренной с фильтром S 61, на ~ 3% выше измеренной с фильтром S 57, а для дигидропроизводных величина экстинкции, измеренной с фильтром S 57, на 23% выше, измеренной с фильтром S 61, для определения гидрированных алкалоидов спорыньи в таблетках, драже и других препаратах рекомендуется фотометрировать с обоими фильтрами; различие в полученных результатах указывает на наличие негидрированных алкалоидов.

Б. Шемякин

23561. Новый способ количественного определения водонерастворимых алкалоидов спорыньи методом хроматографии на бумаге. Колшек (Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der wasserunlöslichen Mutterkornalkaloide auf papierchromatographischem Wege. Kolšek J.), Mikrochim. acta, 1956, № 11, 1662—1671 (нем.; рез. англ., франц.)

На коротких полосках бумаги сначала определяют положение отдельных групп алкалоидов. Группы разделяют на отдельные алкалоиды на хроматограммах нормальной длины. В качестве неподвижной фазы применяют формамид, подвижной фазы — бензол или смесь бензол-петр. эфир (6 : 4). Для контроля разделения применяют нефильтрованное УФ-излучение. Указанным способом выделены также правовращающие алкалоиды группы эрготоксина.

Д. Васкевич

23562. Количественное определение некоторых водонерастворимых алкалоидов спорыньи югославского происхождения. Колшек (Quantitative Bestimmung einzelner wasserunlöslicher Alkaloide in Mutterkorn jugoslawischer Herkunft. Kolsek J.), Microchim. acta, 1956, № 11, 1679—1684 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследованы 5 аптекарских образцов югославской спорыньи, собранных в 1955 г. и проанализированных в 1956 г. Пробы предварительно обезжиривали петр. эфиром в аппарате Сокслета, затем водонерастворимые алкалоиды извлекали эфиром. Общее содержание алкалоидов определяли фотометрически с *n*-диметиламинобензальдегидом, результаты пересчитывали на эрготамин. Алкалоиды разделяли методом хроматографии на бумаге. Получены следующие результаты (в %): общее содержание 0,175—0,302; эрготамин 0,0156—0,1331, эргозин 0,0077—0,0361, эргокристин 0,00557, эргокорнин 0,0087, эргокорнинин 0,0098, эргокриптин 0,0309, эргокриптинин 0,0331, лизергиновая к-та 0,0017—0,0092, эрготаминин + эргозинин 0,0358—0,0662, эргокристин + эргокорнин 0,0052 — 0,06477, эргокристинин + эргокорнинин + эргокриптинин 0,0011—0,0529.

Д. Васкевич

23563. Определение эфедрина в эфедре методом радиальной хроматографии. Симано, Мидзуно, Ямато (**麻黄中のアルカロイドの簡易定量法について. 嶋野武, 水野瑞夫, 大和新一郎**), **薬學雑誌**, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 7, 860—861 (япон.; рез. англ.)

Определенные кол-ва ($2{,}3 \cdot 10^{-3}$ *мл*) р-ра чистого эфедрина в CH_3OH в различных конц-иях наносят на середину фильтровальной бумаги, предварительно обработанной насыщенным водой бутиловым спиртом и газообразным йодом. Строят график зависимости между площадью окрашенных колец на радиальной хроматограмме (в *см*²) и логарифмом кол-ва нанесенного на бумагу эфедрина (в γ). Аналогичным образом хроматографируют метаноловый экстракт эфедры и по графику находят содержание эфедрина в эфедре.

Резюме авторов

23564. Идентификация экстрактов белладоны, белены и дурмана. Рахман, Кассем (Identifizierung von Belladonna-, Hyoscyamus- und Stramonium-Extrakten. Rahman Abdel Aziz A., Kassem Aly A.), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, 285—286 (нем.)

Для определения белладонны (I) и дурмана (II) хлороформный экстракт выпаривают и высушивают (⩽2час.) при 100° до постоянного веса. Остаток белены (III) высушивают при 80°, остатки I, II и III растворяют соответственно в 15, 10 и 5 *мл* 0,02 н. HCl (применяют различные кол-ва HCl, чтобы в каждом случае получать р-р алкалоида с 0,5%-ной конц-ией). Полученные р-ры разбавляют вдвое при помощи HCl и идентифицируют I, II и III ранее описанным методом (РЖХим, 1955, 52264). Экстракт I дает серую окраску с пурпурным оттенком, III — от фиолетовой до кирпично-красной, II — коричнево-оранжевую с серым оттенком. Метод прост и удобен; для выполнения анализа требуется в каждом случае только несколько капель экстракта.

Б. Шемякин

23565. Фотометрическое определение бисфенолэпоксидных смол и их эфиров. Суонн, Эспозито (Colorimetric determination of bisphenol-type epoxy resins and their fatty acid esters. Swann M. H., Esposito G. G.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 6, 1006—1007 (англ.)

Навеску смолы растворяют в метилэтилкетоне и разбавляют до определенного объема; при получении мутного р-ра кетон заменяют диоксаном. Аликвотную порцию (⩽3 *мл*), содержащую 15 *мг* твердых в-в,

высушивают при 105—110°, охлаждают, добавляют 3 *мл* конц. H_2SO_4 и выдерживают 30 мин. при 40° при периодич. перемешивании. Добавляют 2 *мл* свежеприготовленного реактива — параформальдегида (к 10 *мл* воды добавляют $\sim$20 *мл* конц. H_2SO_4, охлаждают, разбавляют конц. H_2SO_4 до 100 *мл* и к 10 *мл* полученного р-ра добавляют 0,15 *г* параформальдегида) и выдерживают при 40° еще 30 мин. Неохлажденную пробу добавляют к 185 *мл* воды при перемешивании и разбавляют до 200 *мл*; через 2 часа появляется синяя окраска, пригодная для фотометрирования (при 650 *мμ*). Метод пригоден для определения эпоксисмол в немодифицированной форме, в эфирах и в смесях с силиконами. Развитие окраски обусловлено этерификацией бисфенольной группировки и не зависит от мол. веса полимера. Б. Шемякин

23566. Открытие и определение примесей тяжелого топлива в авиационном бензине. К р ы н и ц к и й, Г а р р е т т (Detection and determination of contamination of aviation gasoline by heavier fuels. K r y n i t s k y J o h n A., G a r r e t t W i l l i a m D.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 6, 967—971 (англ.)

Разработан новый, простой метод испытания авиационного бензина (**I**) для открытия и определения небольших кол-в примесей тяжелого топлива. Метод основан на способности **I** смачивать и капиллярно всасываться в калиброванную бумагу ватман до определенной высоты в зависимости от типа и кол-ва примесей. Нижнюю часть подвешенной полоски бумаги опускают в испытуемый **I**, над поверхностью бумаги пропускают струю воздуха для испарения **I**. Высоту всасывания определяют путем введения в **I** соответствующего маслорастворимого красителя; примеси более тяжелого топлива увеличивают высоту всасывания. Продолжительность определения 1 час; скорость подачи воздуха составляет $\sim$86 *м/мин*, т-ра испытаний должна быть в пределах 16—32°. Метод наиболее чувствителен при содержании примесей $\sim$ 0,5—1% и при относительной влажности воздуха < 70°; при более высокой влажности вводят соответствующую поправку. В. Шемякин

23567. Определение примесей в метаноле методами дистилляции и масс-спектрометрии. А р а к и, Т а к а я м а (蒸留および質量分析の併用によるメタノール中不純物の分析. 荒木峻, 高山雄二), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 8, 976—981 (япон.)

23568. Идентификация твердых органических бинарных систем по температурам плавления эвтектик. Г л у з м а н М. Х., Р у б ц о в а В. П., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 5, 640—643

Предложен способ идентификации индивидуальных твердых в-в и твердых бинарных органич. систем путем определения т-р плавления эвтектик методом контактного плавления (РЖХим, 1954, 23214). Указанным методом можно идентифицировать бинарные системы при любом соотношении компонентов и миним. расходе в-ва. Время, необходимое для определения т-р плавления эвтектик, составляет 10—25 мин., а для очень низкоплавких эвтектик 4—6 мин. Разница в определении т-р плавления не выходит за пределы 1°. Д. Васкевич

См. также: Полярография 22525; 6957Бх, 6998Бх, 7016Бх, 7783Бх. Хроматография 23799, 24519, 24520, 24917; 6900—6903Бх, 6906Бх, 6907Бх, 6909Бх, 6914Бх, 6915Бх, 7286Бх. Технич. анализ 23800, 23801, 24298. 24499, 24545, 24548, 24673, 24725, 24926, 25012, 25066, 25106, 25107, 25138, 25140, 25161, 25217, 25230, 25302, 25303; 6943Бх. Др. вопр. 24070—24072, 24546, 24589; 6873Бх, 6882Бх, 6886Бх, 6888—6896Бх, 6912Бх, 6918Бх, 6920—6936Бх, 6938Бх, 6940—6942Бх, 6944—6946Бх, 6948Бх, 6952Бх, 6955—6961Бх, 6963Бх, 7053Бх, 7055Бх, 7067Бх, 7068Бх, 7089Бх, 7668Бх, 7706Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

23569. Совершенствование химических весов. В и л ь с о н (The development of the chemical balance. W i l s o n D a v i d W.), Chem. Prod., 1956, **19**, № 7, 267—270 (англ.)

Обзор. Библ. 3 назв. А. Лошманов

23570. Весы с прямым отсчетом. О к а д а (定感量直示天秤. 岡田嘉信), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 4,273—276 (япон.)

23571. Подъемная сила воздуха при взвешивании. I. Основные положения. II. Источники ошибок. Границы применения. У л ь б р и х т (Der Luftauftriek bei Wägungen. I. Grundlagen. II. Fehlerquellen. Anwendungsgrenzen. U l b r i c h t H a n s), Arch. techn. Messen, 1956, № 244, 97—98; № 245, 121—124 (нем.)

I. Даны ф-лы для вычисления поправки на подъемную силу воздуха (ПСВ) при взвешивании. Приведены кривые относительных поправок в зависимости от плотности воздуха и плотности взвешиваемой массы при условии, что в качестве массы сравнения взята медь (плотность 8,4 *г/мл*).

II. Оценены ошибки, которые могут возникнуть при расхождении истинных значений плотностей воздуха, взвешиваемой массы (ВМ), массы сравнения (МС), веса МС и значений, применяемых для вычисления поправки на ПСВ. Приведены функциональные зависимости поправок, для вышеперечисленных ошибок, от плотности ВМ. В зависимости от плотности ВМ и веса МС указаны области, для которых необходимо внесение поправок на ПСВ. Дана сводная таблица ф-л для вычисления истинного веса и поправки на ПСВ для равноплечных и неравноплечных коромысловых, а также пружинных весов. А. Лошманов

23572. К статье «Влияние числа отсчетов по шкале весов на результат взвешивания».— Измерит. техника, 1955, № 4. 57—58

Ранее (РЖХим, 1955, 46288) рассмотрено предложение производить вычисление положения равновесия по двум отсчетам и вводить в результат поправку, зависящую от декремента затухания весов. Подтверждается возможность подсчета положения равновесия по двум отсчетам, даже не прибегая к введению уточняющих поправок. В. Мунтерс

23573. Две конструкции парамагнитного анализатора кислорода. Х о б с о н, К э й (Two designs for a paramagnetic oxygen meter. H o b s o n A., K a y

R. H.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 5, 176—181 (англ.)

Описаны две конструкции анализатора содержания кислорода в газовых смесях, использующие его парамагнитные свойства. Первая позволяет измерять содержание кислорода 0—100% при давлениях смеси близких или равных атмосферному; вторая 90—170 *мм* рт. ст. парц. давления кислорода при общем давлении смеси 600—900 *мм* рт. ст. Оба прибора основаны на сравнении охлаждения двух нагреваемых током спиралей, заключенных в идентичные камеры, одна из которых находится в сильном неоднородном магнитном поле. Подробно описана конструкция измерительных камер и результаты исследования линейности и точности показаний в зависимости от состава газовых смесей, т-ры, давления, вибраций.

В. Дианов-Клоков

23574. Спектрометр для изучения парамагнитного резонанса с двойной модуляцией магнитного поля. **Бакмастер, Сковил** (A double magnetic field modulation paramagnetic resonance spectrometer. Buckmaster H. A., Scovil H. E. D.), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 7, 711—721 (англ.)

Описан высокочувствительный спектрометр для изучения парамагнитного резонанса, в котором использован метод прохождения волн при $\lambda = 1{,}25$ *см*. Применена двойная модуляция магнитного поля с частотами $\nu_1 = 60$ *гц* и $\nu_2 = 462{,}5$ *кгц*, что привело к улучшению отношения сигнал — шум в 10^3 раз при той же полосе пропускания всего спектрометра. Так, сигнал от 10^{-5} *г* дифенилтринитрофенилгидразила (I) получается при обычной модуляции с отношением сигнал — шум 50 : 1, а с двойной модуляцией — 50 000 : 1. Можно наблюдать сигнал и от 10^{-9} *г* I с отношением сигнал — шум 2 : 1 (T-290°K) при широкополосном режиме (8 *кгц*). Это указывает на возможность обнаружения сигнала при конц-ии I 10^{-15} моля при узкополосном режиме (1 *гц*, $T = 4°$ K).

Ю. Самитов

23575. Бета-спектрометр с двойной фокусировкой. **Баранов С. А., Малов А. Ф., Шлягин К. Н.**, Приборы и техн. эксперимента, 1956, № 1, 3—12

Излагается теория расчета магнитного спектрометра с двойной фокусировкой электронов на угол $\pi\sqrt{2}$. На основании этой теории построен β-спектрометр, устройство которого изложено в статье. Сообщаются сведения об источнике питания магнита и измерителе магнитного поля.

Резюме авторов

23576. Двойной светосильный бета-спектрометр. **Владимирский В. В., Тарасов Е. К., Требуховский Ю. В.**, Приборы и техн. эксперимента, 1956, № 1, 13—15

Описан β-спектрометр, в котором фокусировка частиц осуществляется магнитным полем тороидальной катушки. Светосила каждой части прибора 16% от 4π. Анализ конверсионных линий Sc^{44} ($E_\gamma = 271$ *кэв*) и Sn^{113} ($E_\gamma = 354$ *кэв*) показал 7%-ную полуширину пика.

Резюме авторов

23577. Регистрирующий спектрофотометр. **Бюкерт** (Ein registrierendes Spektralphotometer. Bückert H.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 18, 388—390 (нем.)

Описана конструкция регистрирующего спектрофотометра CF4 для области длин волн 185—1000 *мμ*. Монохроматор спектрофотометра имеет плоскую решетку в системе Литрова и коллиматорное зеркало диам. 80 *мм* с фокусным расстоянием 800 *мм*. В качестве приемника служит фотоумножитель, который так же, как и водородная лампа, питается от источника с высокой степенью стабилизации, что позволяет производить фотометрич. измерения с точностью ±0,15% пропускания. В конструкции спектрофотометра предусмотрена возможность измерения как в однолучевой, так и в двухлучевой схеме. В видимой и УФ-областях спектра спектрофотометр разрешает полосы, отстоящие друг от друга на 0,05—0,1 *мμ*. Спектрофотометр позволяет получать дифференциальные спектры и производить колориметрич. определения конц-ии. Кроме того, спектрофотометр может быть применен для регистрации спектров пламен, спектров отражения и для работ в близкой ИК-области.

В. Лыгин

23578. Аппаратура с прямым отсчетом для эмиссионной спектрографии. **Эйшер** (Direktanzeigende Geräte für die Emissions-Spektrographie. Eischer H.), Österr. Chem. Ztg., 1956, 57, № 13-14, 207 (нем.)

Предложена приставка к кварцевому спектрографу Хильгера для серийного анализа Al, алюминиевых сплавов, Mg, Sn, Pb, Zn и других металлов. Приставка, состоящая из 11 выходных щелей и 11 фотоумножителей с электронной частью, позволяет одновременно измерять интенсивность 11 линий, одна из которых служит эталонной. Полный анализ 10 составных частей сплава длится ~2 мин. Комбинация вышеприведенной установки с решеточным или кварцевым полихроматором Хильгера позволяет проводить одновременный анализ 36 составных частей сплавов.

А. Лошманов

23579. Пропускание искусственных атмосферных смесей в инфракрасной области. I. Аппаратура. **Говард, Берч, Вильямс** (Infrared transmission of synthetic atmospheres. I. Instrumentation. Howard J. N., Burch D. E., Williams Dudley), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 3, 186—190 (англ.)

Разработана методика и аппаратура для исследования абсорбции ИК-излучения парами воды и CO_2 в искусственно созданных атмосферных условиях. Определялась площадь, ограниченная соответствующими кривыми поглощения. Радиация источника направлялась с помощью зеркал в абсорбционную камеру многократного отражения (оптич. длина 24 *м*), содержащую испытуемую газовую смесь, и поступала на вход термостатированного двойного монохроматора Перкина — Эльмера, модель 99. Абсорбционная камера снабжена приспособлениями для регулировки геометрич. длины луча, давления абсорбирующего газа, давления неабсорбирующих газов (N_2, O_2) и т-ры газовой смеси. Наблюдения производились с помощью призм из KBr, NaCl, CaF_2, LiF. Приведены контрольные спектрофотограммы, полученные с помощью описанной аппаратуры.

Л. Беленький

23580. Прибор для оптической очистки, применяемый в фотометрии светового рассеяния. **Санто** (An apparatus for optical clarification applied in light scattering photometry. Szanto J.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 16, 373 (англ.)

Прибор состоит из воронки со стеклянным фильтром Шотт-G5 диам. 40 *мм* и средним размером пор 1 μ. Воронка соединена с цилиндрич. сосудом объемом 100 *см*³, который используется как оптич. кювета при определении мутности р-ра.

В. Лыгин

23581. Светосильная спектрометрическая установка для исследования люминесценции. **Непорент Б. С., Клочков В. П.**, Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, 20, № 5, 601—604

Установка смонтирована на базе монохроматора с дифракционной решеткой размером 150 × 120 *мм*, имеющей 600 штрихов на 1 *мм* и концентрирующей 55% падающей радиации в области максим. отражения

(~1000 *мμ* в первом порядке, 500 во втором и 300 *мμ* в третьем). Монохроматор собран по схеме Эберта — Фасти. Светосила 1 : 2,5. Приемниками излучения служат два фотоумножителя: ФЭУ-18 ($\lambda_{(макс.)}$ 360 *мμ*) и ФЭУ-22 ($\lambda_{(макс.)}$=750 *мμ*). Используя различные порядки диффракции, на установке можно измерять спектры в области 250—1100 *мμ*. Градуировка по чувствительности производилась при различных т-рах ленточной лампы, распределение излучения которой известно.

В. Клочков

23582. Метод точной градуировки шкалы длин волн и шкалы волновых чисел спектрофотометров. Кейслер (Eine Methode zur genauen Eichung der Wellenlängen- und Wellenzahlskala von Spektralphotometern. Keussler V. v.), Spectrochim. acta, 1956, 8, № 2, 66—70 (нем.; рез. англ.)

Градуировка шкалы спектрофотометра проводится путем совместного фотографирования в спектрографе излучения из выходной щели спектрофотометра и спектра сравнения Fe. При этом изображение выходной щели спектрофотометра поворачивается системой зеркал перпендикулярно щели спектрографа. Длина волны делений шкалы на получаемой таким образом спектрограмме определяется интерполяционным методом по линиям спектра Fe. Абс. ошибка градуировки по данному методу для области 27 800 $см^{-1}$ (4400 А) составляет ± 5,3 $см^{-1}$

В. Лыгин

23583. Спектрометр для дискриминации длин волн. Форшоу (A wavelength discrimination spectrometer. Forshaw C. R.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 6, 217—222 (англ.)

Описан спектрометр, предназначенный для физиологич. исследований различения длин волн света при различных условиях наблюдения. Прибор приспособлен для массовых исследований и позволяет изменять размеры светящегося поля, освещенность его и площадь возбуждаемой ретины. Оптич. схема устройства содержит призменный светосильный спектрометр с двумя коллиматорами и бипризмой. В его фокальной плоскости получаются четыре спектра, попарно сдвинутые по длинам волн соответственно разности положений коллиматоров. Бипризма является фотометрирующим устройством. При искусственном зрачке диам. 1 *мм* освещенность ретины может быть получена в 100 фотонов (троландов) на волнах 420 и 690 *мμ*. Приведено описание конструкции прибора и кривые дискриминации длин волн при разных условиях.

В. Дианов-Клоков

23584. Инфракрасный спектрометр как недисперсионный прибор. Берт, Минков (The infra-red spectrometer as a non-dispersive instrument. Burt R., Minkoff G. J.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 7, 283 (англ.)

В двулучевом ИК-спектрометре Перкин — Ельмер модель 13 в качестве детектора используется селективный ИК-газоанализатор, располагаемый непосредственно перед входной щелью спектрометра. Сигналы с детектора после предварительного усиления подаются на усилитель спектрометра и при конц-ии 5—10% регистрируются обычным способом. При измерении меньших конц-ий схема переключается для измерения разности поглощения в обоих лучах. Описываемый прибор при длине кюветы в 15 *см* дает отклонение на всю шкалу при содержании в смеси конц-ии (в %) пропана 0,15; ацетилена 0,2; этилена 0,2; пропилена 0,2; метана 0,4; N_2O 0,4 и CO_2 0,8.

В. Лыгин

23585. Новый фазовый флуорометр. Бонч-Бруевич А. М., Молчанов В. А., Широков В. М., Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, 20, № 5, 596—600

Описан флуорометр с разрешающей способностью ~$2 \cdot 10^{-11}$ сек. Оптич. часть прибора состоит из источника света (лампа СВДШ-250), оптич. дифракционного модулятора, работающего на частоте 12 *Мгц*, светоделительной системы оптич. линии переменной длины, приспособления для быстрой замены рассеивателя на исследуемый образец и фотоэлектронных умножителей. Имеются два фазовых индикатора — осциллографич. трубка и спец. фазочувствительный мост со стрелочным прибором. Для устранения систематич. ошибок измерения применены: автоматич. регулирование уровня сигнала; ламповый вольтметр; правильное светоделение между измерительным каналом и каналом сравнения; неизменность условий освещения фотокатодов ФЭУ. С помощью флуорометра измерена длительность свечения центров окраски в ионных кристаллах (10^{-8}—10^{-9} сек.). Получены концентрационные зависимости длительности свечения для флуоресцеина, акридинового оранжевого, антрацена и дифенилантрацена, заполимеризованного в полистироле.

Л. Беленький

23586. Важнейшие элементы спектрографов. Люшер (Ueber die wichtigsten Elemente von Spektrographen. Lüscher E.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 18, 381—384 (нем.)

Рассмотрены характеристики важнейших элементов призменных спектрографов и спектрографов с решетками.

В. Лыгин

23587. Передача света в оптических системах спектрографов. Нордмейер (Über die Ausleuchtung von Spektrographen. Nordmeyer M.), Spectrochim. acta, 1955, 7, № 2, 128—133 (нем.; рез. англ.)

Рассмотрены оптич. системы, в которых для лучшей светопередачи от исследуемого источника света (ИС) к щели спектрографа получают увеличенное промежуточное изображение (ПИ) источника света. Описана цейссовская система с линзой ПИ и системы, где линзы заменены зеркалами. Недостаток цейссовской системы — повышенная хроматич. ошибка. Системы с зеркалами исключают эту ошибку и имеют меньшие рефлекторные и адсорбционные потери. Применение в зеркальных системах рефлектора перед ИС повышает вдвое плотность светового луча и вдвое снижает ошибку от местных колебаний ИС. Эта ошибка практически исключается для описанной ранее системы с линзовым растром (РЖФиз, 1957, 5209).

А. Лошманов

23588. Затвор и механический привод для спектрографа Литтрова с решеткой. Оуэн (Shutter and motor drive for a Littrow-Echelle spectrograph. Owen Louis E.), Appl. Spectroscopy, 1956, 10, № 1, 4—7 (англ.)

Описано приспособление, автоматизирующее работу ранее описанного спектрографа (Zachariason R. H., Industr. and Engng Chem., 1945, 17, 749).

А. Бабад-Захряпин

23589. Зеркальный интерферометр типа Рэлея. Горбань И. С., Шишловский А. А., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 6, 811—812

Описана конструкция зеркального интерферометра для УФ-области спектра, сочлененного с кварцевым спектрографом ИСП-22.

В. Лыгин

23590. Освещение спектрографа объемным источником света. Раутиан С. Г., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 3, 439—440

При заполнении коллиматора монохроматора светом комбинационного рассеяния как прямым, так и отраженным от стенок сосуда и при отображении на щель заднего отверстия сосуда изменяется лишь диаметр конденсора, а его фокусное расстояние и

расположение относительно щели и сосуда остаются неизменными. При отображении заднего отверстия на оправу коллиматорного объектива изменяются как параметры конденсатора, так и расположение различных частей относительно друг друга. В. Лыгин

23591. **Определение ошибок оптического порядка, возникающих при нахождении кривой распределения дисперсии методом измерения светопропускания. Болл, Слепцевич** (Evaluation of errors of optical origin arising in the size analysis of a dispersion by light transmission. Boll R. H., Sliepcevich C. M.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 3, 200—208 (англ.)

Показано, что, в соответствии с современными теоретич. представлениями, нет необходимости калибровать аппаратуру для измерения светопропускания по монодисперсным стандартам для получения правильных результатов при измерении пропускания прозрачных сферич. частиц. Выведены ур-ния, составлены таблицы и графики для расчета исправленных результатов при измерении светопропускания без эмпирич. градуировки. Л. Беленький

23592. **Увеличение и искажения абсорбционных кривых. Кайзер** (Zur Vergrößerung und Verzerrung von Absorptionskurven. Kaiser Rudolf), Z. angew. Phys., 1956, 8, № 9, 429—433 (нем.)

Обсуждаются возможные случаи изменения дифференциальных спектров поглощения, получаемых на 2-лучевом приборе при использовании в основном луче и луче сравнения проб различного поглощения. Показано, что знание дифференциального спектра поглощения при известном спектре поглощения в-ва сравнения позволяет рассчитать увеличение величины поглощения V для дифференциальной записи. Использование фильтров постоянного пропускания в луче сравнения позволяет увеличить слабые полосы поглощения исследуемого в-ва. Однако использование в-ва сравнения, который дает $V=0$ для некоторой области длин волн и $V<0$ для другой, приводит к появлению полос поглощения в дифференциальном спектре, которых нет ни в спектре исследуемого в-ва, ни в спектре сравнения. Дан способ расчета оптимальной толщины слоя исследуемого в-ва для более отчетливого проявления структуры полос. Наиболее благоприятная величина пропускания в этом случае составляет 37%. В. Лыгин

23593. **Размножение инфракрасного спектра. Таннер** (The duplication of infrared spectra. Tanner E. M., Miss), Chemistry and Industry, 1956, № 35, 916—917 (англ.)

Указана возможность размножения ИК-спектров с помощью фотокопировальной машины. В. Лыгин

23594. **Микроволновой амплитудный стабилизатор. Фрей, Киммитт** (A microwave amplitude stabilizer. Fray S. J., Kimmitt M. F.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 9, 363 (англ.)

Описано устройство для стабилизации амплитуды электромагнитных колебаний микроволнового диапазона с помощью ферритового модулятора. Стабилизатор поддерживает изменение уровня выходной энергии в пределах 0,01 *дб* при изменении энергии на входе на ±1,5 *дб*. Л. Абрамович

23595. **Кювета с внутренним обогревом для спектроскопических работ при высоких давлениях и температурах. Робен, Робен** (Cuve a «chauffage interne» pour travaux de spectroscopie sous hautes pressions et températures élevées. Robin J., Robin S.), J. phys. et radium, 1956, 17, № 6, 499—500 (франц.)

Внутри массивного тела кюветы размещается печь с теплоизоляцией в виде цилиндрич. трубки. В средней части канала печи устанавливается кварцевая кюветка с исследуемым металлом, к которой с обеих сторон подходят кварцевые стержни с полированными торцами. Эти стержни предотвращают «затемнение» канала вследствие появления турбулентных потоков между более холодными кварцевыми окнами и средней нагретой частью кюветы. Снаружи кварцевые окна кюветы защищаются от интенсивного теплообмена с воздухом цилиндрами с наклеенными на них дополнительными тонкими кварцевыми окнами. Кювета позволяет работать при ⩽ 1500 *атм* и ⩽ 1100°. В. Дианов-Клоков

23596. **Низкотемпературная кювета для работы в ультрафиолетовом спектрофотометре Кэри. Джонс, Кир** (A low temperature cell for use with the Cary ultraviolet spectrophotometer. Jones R. N., Keir D. S.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 7, 1017—1021 (англ.)

Описано устройство для снятия УФ-спектров поглощения жидкостей при т-рах до —196° с использованием в качестве охладителя жидкого азота. Двухстенная кювета из плавленого кварца выполнена изнутри в виде цилиндра длиной 4,3 и диам. 0,9 *см*. Жидкий азот заполняет пространство между стенками кюветы по боковой поверхности. Кювета помещается в пирексовый эвакуированный цилиндр с кварцевыми окнами, что обеспечивает термоизоляцию и удобство наблюдения за кюветой в процессе охлаждения и измерения. Описана методика работы на спектрофотометре с использованием кюветы. Приведены спектры р-ров нафталина и антрацена в этаноле, снятые при —100° и комнатной т-ре. Л. Розенштейн

23597. **Чувствительный саморегистрирующий электроскоп с золотым листком. Гудман** (Design for a sensitive self-recording gold-leaf electroscope. Goodman P.), J. Scient. Instrum., 1955, 32, № 11, 439—440 (англ.)

Описан электроскоп с золотым листком для автоматич. регистрации токов величиной 10^{-14} *а*. Электроскоп дает импульсы, которые создаются при разряде листка размером 5 × 1 *мм*. Частота импульсов пропорциональна величине малых токов или логарифму величины больших токов. Рекомендовано использовать прибор для измерения абс. значений интенсивности электронных дифракций. А. Бабад-Захряпин

23598. **Усилители на полупроводниковых триодах для абсорбциометрии. Перриман, Ричардс** (Transistor-amplifier units for absorptiometry. Perryman P. W., Richards D. H.), J. Clin. Pathol., 1956, 9, № 3, 273—276 (англ.)

Описаны 2 усилителя, предназначенные для увеличения чувствительности абсорбциометра, с селеновым элементом. В схемах предусмотрена компенсация темнового тока фотоэлемента. Л. Абрамович

23599. **Рентгеновская камера для исследования ограненных и неограненных кристаллов (КРОН-1). Франк-Каменецкий В. А., Румш М. А., Комков А. И.**, Кристаллография, 1956, 1, № 4, 468—471

Камера позволяет без переклейки образца переходить от съемки лауэграмм к съемке рентгенограмм колебания вокруг любого направления в кристалле. А. Бабад-Захряпин

23600. **Гибкий держатель образца в рентгеновских камерах для исследования монокристаллов и порошков. Аруха** (A flexible mount for specimens in single crystal and powder X-ray cameras. Aruja E.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 8, 318 (англ.)

Держателем служит отрезок Pb-проволоки диам. 1 *мм*, к которому через стеклянную палочку крепится исследуемый образец. А. Бабад-Захряпин

23601. **Камера-обскура для теневой рентгеновской микроскопии. Ровинский Б. М., Лютцау**

В. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 7, 853—856

Показано, что в камере-обскуре (КО) с отверстием 0,5—1 μ возможно получить теневую рентгеновскую микрографию за 0,5—1 час с прямым увеличением до ×100, допускающую последующее фотографич. увеличение ×10. Разработана методика прокалывания отверстий диам. 0,5—1μ в золотых листках толщиной 0,03 *мм* на микротвердомере ПМТ-3. Сконструирована вращающаяся КО с разрешающей способностью < 1 μ. А. Бабад-Захряпин

23602. Монокристальный автоматический дифрактометр. II. Бенедикт (A single-crystal automatic diffractometer. II. Benedict T. S.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 12, 747—752 (англ.)

Описана конструкция детектирующего устройства и электронного самописца для монокристального рентгеновского диффрактометра, описанного в части I РЖХим, 1956, 65433. Отмечена возможность регистрации интегральных интенсивностей с отношением 100 : 1 при точности 10%. Обсуждены достоинства и недостатки работы приспособления на примере нулевой слоевой линии кристалла NaCl.

А. Бабад-Захряпин

23603. Сцинтилляционная спектрометрия непрерывного спектра малых энергий. Эрлик (Scintillation spectrometry of low-energy bremsstrahlung. Ehrlich Margarete), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **54**, № 2, 107—118 (англ.)

Изложены метод и результаты исследования непрерывного рентгеновского спектра массивного W-анода в области напряжений 20—100 *кв*. Для исследования применялся сцинтилляционный счетчик с кристаллом NaJ (Tl). В. Саченко

23604. Новые методы измерения и получения ультравысокого вакуума. Патый (Nové metody měření a získávání ultravysokého vakua. Pátý Libor), Českosl. časop. fys., 1956, **6**, № 5, 550—561 (чеш.)

Обзор. Библ. 21 назв. А. Сарахов

23605. Теория молекулярных насосов для очень низких давлений. Мерсье (Théorie des pompes moléculaires aux très basses pressions. Mercier Claude), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 3, suppl. A1—A11 (франц.)

Развита теория распределения давления в молекулярных ротационных насосах, приводящая к интегральным ур-ниям. Эти ур-ния решены для случая, когда ротор и статор являются концентрич. цилиндрами. Проведено сопоставление данных теории с эксперим. результатами. А. Бабад-Захряпин

23606. Измерение высокого вакуума электрическими методами. Мульевич (Električko mjerenje vakuuma. Muljević Vladimir), Kemija u industriji, 1956, **5**, № 9, 207—212 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Популярная статья. А. Сарахов

23607. Новый метод измерения давления и усовершенствование поворачивающегося манометра Мак-Леода. Госё (回轉式マクラウド眞空計の改良 . 御所康七), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1955, **31**, № 6, 398—404 (япон.), рез. англ. Abstrs Kagaku-Kenkyu-jo hokoku, 1955, **25**, 22—23

Манометр представляет собой стеклянную запаянную с одного конца трубку (T), которая заканчивается баллоном со шлифом для присоединения к измеряемой системе. В баллон вводится немного Hg. При измерении давления манометр поворачивается на шлифе так, чтобы T заняла вертикальное обращенное вниз положение; при этом Hg скатывается в T и запирает в ней некоторый объем газа. Положение капли Hg в T определяет давление в системе. Чувствительность манометра в 10 раз больше обычного U-образного манометра. Применение капилляра или конусных T повышает чувствительность манометра. Эксперим. образец манометра с 2 *см*^{3} *Hg* позволяет измерять давление 0,6—10^{-6} *мм* рт. ст. Н. Москвитин

23608. Вакуумный вентиль с заслонкой. Бак (A modified flap-type vacuum valve. Buck H. M.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 9, 361—362 (англ.)

Описан металлич. вакуумный вентиль большого сечения, не требующий для открывания больших физич. усилий. Это достигается тем, что заслонка вначале отрывается от уплотняющего кольца с помощью спец. рычага, а затем отводится совсем. Приведены 2 конструкции вентиля. Вентиль испытан при давл. ниже $5 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. Л. Абрамович

23609. Устройство для ввода газа в вакуумную систему. Уилли (A gas introductor for a vacuum system. Wyllie H. A.), J. Scient Instrum., 1956, **33**, № 9, 360—361 (англ.)

Описан спец. ртутный затвор, позволяющий осуществить впуск в вакуумную систему небольших количеств газа. Затвор дает возможность произвести грубую оценку кол-ва вводимого газа. Л. Абрамович

23610. Электронный микроскоп типа ЭМ-3. (Electron microscope — type EM3. Descript. Leaflet. Metropol.-Vickers Electr. Co., № 207/2—1, 15 pp., ill.) (англ.)

Описание, инструкция по монтажу и эксплуатации.

А. Бабад-Захряпин

23611. Экспериментальное исследование хроматической абберации в электронном микроскопе. Катагири (Experimental investigation of chromatic aberration in the electron microscope. Katagiri Sninjiro), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 9, 870—873 (англ.)

Показано, что поле хроматич. абберации может быть компенсировано двумя добавочными линзами, полярность которых противоположна полярности объективной и проекционной линз. Уменьшение абберации позволяет работать при значительно бо́льших флюктуациях ускоряющего напряжения. Получены микрографии с разрешением 5 *mμ* при относительной флюктуации напряжения 10^{-2}. А. Бабад-Захряпин

23612. Измерение вращения изображения, производимого линзами магнитного электронного микроскопа. Миллер, Шарп (Measurement of the image rotations produced by the lenses of a magnetic electron microscope. Miller R., Sharpe J. W.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 8, 860—862 (англ.)

Описан способ измерения угла вращения изображения в электромагнитном микроскопе при изменении тока линз микроскопа. Угол поворота отсчитывается на микрофотографиях формваровой реплики с дифракционной решетки с числом штрихов 560 на 1 *см*. Подробно описан способ ориентировки реплики в держателе объекта и способ отсчета угла вращения изображения. Приведен график зависимости угла поворота изображения от тока линз электромагнитного микроскопа. Полученные данные позволяют определять угол поворота микрофотографий для получения максим. стереоскопич. эффекта. В. Лыгин

23613. Объектодержатели и кювета для получения и исследования кристаллов с помощью поляризационного микроскопа. Флашентрегер, Мохамед Солиман Зейн (Objektträger und Mikroskopierschale zür Züchtung und Untersuchung von Kristallen mit dem Polarisationsmikroskop. Flaschenträger B., Mohamed Soliman Zein), Mikrochim. acta, 1956, № 10, 1565—1567 (нем.)

Для получения из р-ров искусств. кристаллов непосредственно на предметных стеклах предложены 2 их типа: стекло с кольцевой стеклянной наклейкой диам. 11 и высотой 1 *мм* для заливки в нее р-ра; стекло

с круглым плоским углублением 0,3 диам. 11 *мм*, а также круглая кювета (диаметр основания 30, высота 20 *мм*), позволяющая медленно выпаривать разб. р-ры на воздухе или в эксикаторе. Л. Розенштейн

23614. Исследование атомной структуры поверхности металла при помощи ионного проектора. Мюллер (Resolution of the atomic structure of a metal surface by the field ion microscope. Müller Erwin W.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 5, 474—476 (англ.)

Выведена ф-ла для разрешающей способности ионного проектора в предположении, что большинство ионов возникает при отражении молекул после упругого соударения с поверхностью. Охлаждение острия эммитера твердым N_2 или жидким H_2 для получения большого коэфф. аккомодации уменьшило побочную скорость ионов гелиевого проектора. В результате теоретич. δ для острия с радиусом 1000 А улучшилось до 1,5 А. Приведены фотографии индивидуальных атомов на поверхности W. Реальное δ достаточно для разрешения соседних атомов на расстоянии 2,74 А. Резюме автора

23615. Приготовление металлографических проб благородных металлов с помощью микротома. Рейнахер (Metallographische Präparation von Edelmetall-Proben durch Überschneiden mit einem Mikrotom. Reinacher Gerhard), Z. Metallkunde, 1956, **47**, № 9, 607—613 (нем.; рез. англ.)

Описана техника изготовления срезов металлов толщиной 2—10 μ с помощью микротома. Проведены сравнительные исследования проб Au, Pd, Pt, Ag и гетерог. серебряных сплавов, полированных на наждачной бумаге и срезанных микротомом. Срезанные пробы имели четкие края, поверхность проб не содержала включений полировочной пыли и имела менее деформированную структуру. Поры и окисные включения на срезах менее замазаны, чем на полированных образцах. А. Лошманов

23616. Новые материалы для исследования трехмерной фотоупругости методом замораживания. Ито (若干の新しい凍結用光弾 性材料とその利用について．伊藤勝彥)，科學研究所報告, Кагаку кэикюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1954, **30**, № 4, 233—248 (япон.; рез. англ.)

23617. Электронная аппаратура для измерения динамической эластичности и вязкости каучукоподобных тел. Беттихер, Хардунг, Майар (Eine elektronische Apparatur zur Messung der dynamischen Elastizität und Viskosität kautschukähnlicher Körper. Betticher André, Hardung Victor, Maillard Jules), Kolloid-Z., 1956, **148**, № 1-2, 66—73 (нем.; рез. англ.)

Исследуемый образец (биологич. объект или высокополимер) закрепляется вертикально между двумя мембранами. Верхней мембране сообщаются строго синусоидальные колебания нужной частоты. Колебания верхней и нижней мембран посредством механо-электрич. преобразователя подаются на вертикальные и горизонтальные отклоняющие пластины осциллографа. Если образец не обладает внутренним трением, то на экране осциллографа получается прямая, в противном случае получается эллипс, из эксцентриситета которого вычисляются необходимые константы. Даны ф-лы для расчета и пример измерений (поливинилхлорид). А. Лошманов

23618. О поправке на остаточное смачивание в капиллярном вискозиметре. Кавата (細管粘度計の殘溜補正について．川田裕郎)，中央計量検定所報告，Тюо кэйрё кэнтэйсё хококу, Rept Centr. Inspect. Inst. Weights and Measurmes, Tokyo, 1955, **4**, № 2, 24—28 (япон.; рез. англ.)

При измерении с помощью капиллярного вискозиметра поправка на остаточное смачивание E дается ур-нием $E - \varepsilon/v_0 - \varepsilon_s/v_0$, где ε_s — объем стандартной жидкости, остающейся на стенках калиброванного шарика (КШ), ε — объем испытуемой жидкости, остающейся на стенках КШ, v_0 — объем КШ. Объем жидкости, остающейся на стенках КШ, обычно измеряется в эталонной бюретке, подобной по размерам и форме КШ. Обсуждается метод вычисления E и соотношение между объемом жидкости на стенках шарика, а также факторы, влияющие на время истечения и размеры МБ. Н. Москвитин

23619. Жидкостные ионизационные камеры и их практическое применение. Адамчевский (Komory jonizacyjne cieczowe i ich zastosowania praktyczne. Adamczewski Ignacy), Zesz. nauk Politechn. Gdańskiej, 1955, № 1, 25—52 (польск.; рез. русс., англ.)

Обзор. Библ. 47 назв. J. Chodkowski

23620. Пропорциональный счетчик с контрольной сеткой. Норман (A proportional counter with grid control. Norman R. J.), Austral. J. Phys., 1955, **8**, № 3, 419—424 (англ.)

В конструкцию пропорционального счетчика (ПС) введена третья электрод-сетка, состоящая из 24 проволок из нержавеющей стали, расположенных на цилиндрич. поверхности вокруг анода. Соосность анода — сетка должна быть выполнена с точностью 0,02 *мм*. Анод изготовлен из стальной проволоки диам. 0,5700 ± 0,0025 *мм*. Катодом служит корпус, изготовленный из жести толщиной 0,15 *мм*. Корпус ПС экранизируется от радиочастотных помех. ПС перед заполнением смесью Ar с 6% метана периодически дегазируется при т-ре 160° в течение нескольких дней. Для получения газового усиления 400 на сетку подается потенциал — 3 *кв* относительно заземленного анода, на катод-потенциал, равный — 5 *кв*. Рассмотрены вопросы калибровки ПС при помощи рентгеновских лучей. ПС применялся при изучении космич. лучей. А. Бабад-Захряпин

23621. Пропорциональный счетчик проточного типа с газом высокой влажности. Нильссон, Анианссон (Proportional flow counter with high-humidity gas. Nilsson Gosta, Aniansson Gunnar), Nucleonics, 1935, **13**, № 2, 38—39 (англ.)

Исследовалось влияние влажности на работу торцевого счетчика проточного типа для мягкого β-излучения. Установлено, что хорошие плато получаются при использовании газов с ионизационным потенциалом, меньшим, чем у водяных паров. При этом оказалось, что предельные углеводороды (C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}) значительно менее чувствительны к примеси водяных паров, чем непредельные (C_2H_4, C_2H_2), и вплоть до относительной влажности 62% дают плато, практически совпадающие с плато для сухих газов. В качестве источника β-лучей использовался Co^{60} активностью 20 *мкюри*. Скорость пропускания газа через счетчик составляла во всех опытах 5—15 *мл/мин*. при т-ре 27°. Б. Сумм

23622. Механизм разряда в пропорциональном счетчике, наполненном аргоном. Шютт (Der Entladungsmechanismus im argongefüllten Proportionalzählrohr. Schütt Klaus), Z. Phys., 1955, **143**, № 4, 489—512 (нем.)

См. РЖФиз, 1956, 35179

23623. Энергетические измерения с помощью пластмассовых сцинтилляторов. Борели, Гримеланн (Energy measurements with a plastic scintillator. Boreli F., Grimeland B.), Nuovo cimento, 1955, **2**, № 2, 336—339 (англ.)

Экспериментальные исследования по определению константы для расчета энергии излучения как функции величины импульсов, регистрируемых пластмас-

совым сцинтиллятором (ПС). В качестве ПС использовался тетрафенил-1,1,4,4-бутадиен-1,3, растворенный в полистироле. Приведены значения константы (10,5 *см/Мэв*) и графики характеристик, полученных при облучении ПС α-лучами и комптоновскими электронами. Кроме того, изучалась работа ПС цилиндрич. формы (наибольший диам. 3,4 *см* при максим. высоте 4,5 *см*) при облучении нейтронами, полученными при бомбардировке дейтронами с энергией 150 кэв антикатода из тяжелого льда. Обнаружено, что несмотря на меньшую разрешающую способность в сравнении с антраценом, ПС предпочтительны при небольшом кол-ве нейтронов. Б. Сумм

23624. **Стабильность термисторов. Бек** (The stability of thermistors. Beck A.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 1, 16—18 (англ.)

Показано, что при измерении относительных т-р термисторами, константы которых не изменяются в процессе измерения, можно получить точность 0,02° в интервале 10°. А. Бабад-Захряпин

23625. **Использование термопар для измерения температуры в поле излучения. Йокки** (Use of thermocouples in a radiation field. Yockey Hubert P.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 4, 1426 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1957, 7328) было теоретически рассмотрено влияние дефектов по Френкелю на абс. величину термо-э.д.с. меди. Автор, на основании ряда своих работ и работ других исследователей, отмечает, что эта погрешность в обычных условиях измерений не превосходит погрешности калибровки термопар. Ю. Илисавский

23626. **Источники ошибок при измерениях температуры. Пьятти, Марти** (Fehlerquellen bei Temperaturmessungen. Piatti L., Marti W.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 7, 473—475 (нем.; рез. англ., франц.)

Оценена величина ошибок и рассмотрены источники их возникновения при измерениях т-ры с помощью термометрич. карманов и термопар. А. Л.

23627. **Предметный столик микроскопа с охлаждением для исследования в области температур от —100 до +100°. Мак-Крон, Массенберг-О'Брадович** (Microscope cold stage for controlled study over the range —100° to +100° C. McCrone Walter C., Massenberg O'Bradovic Sylvia), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 6, 1038—1040 (англ.)

Предметный столик микроскопа состоит из 6 фигурных бакелитовых пластин. Низкие т-ры получаются при пропускании через внутреннюю полость столика воздуха, охлаждаемого сухим льдом (до —55°) и жидким азотом (до —120°). При этом т-ра столика в течение нескольких часов поддерживается с точностью ±1°. Нагревание исследуемого объекта осуществляется током, проходящим через проводящий слой, наносимый на поверхность предметного стекла. Контроль т-ры осуществляется термопарой с точностью до ±0,5°. Компактность приспособления позволяет производить фазово-контрастные исследования и обычные микроскопич. исследования без какой-либо потери в разрешении и увеличении. В. Лыгин

23628. **Определение истинной теплоемкости твердых веществ при низких температурах. Попов М. М., Колесов В. П.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 9, 2385—2393

Описан адиабатич. вакуумный калориметр для измерения теплоемкости твердых в-в в интервале 60—300°К. Тепловое значение калориметра определено из опытов с KCl, а проверка методики проведена по измерению теплоемкости бензойной к-ты. Измерена теплоемкость хромата и бихромата калия в интервалах соответственно 60—300 и 80—300° К. Полиморфных переходов в этом интервале т-р нет. Вычислены энтальпии, энтропии и изобарно-изотермные потенциалы для обоих в-в при 298,16° К. А. Лихтер

23629. **Термоэлектрические микрохолодильники. Иорданишвили Е. К., Стильбанс Л. С.,** Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 2, 482—483

Кратко изложены работы Лаборатории (ныне Института) полупроводников по созданию термоэлектрич. холодильников и термостатов. А. Бабад-Захряпин

23630. **Прибор для непрерывной регистрации температуры светящихся пламен.**—(Appareil d'enregistrement continu de la température des flammes éclairantes.—), Colloq. nat. Centre nat. rech. scient., 1955, № 10, 236—237, discuss. 237 (франц.)

Описан способ измерения т-ры и фактора монохроматичности светящихся пламен (с коэфф. излучения > 0,3—0,4), являющийся модификацией метода Курлбаума. В приборе содержатся два идентичных фотоэлектрич. пирометра и регулируемый эталон излучения. На один из пирометров свет эталона попадает через исследуемое пламя; второй контролирует только излучение эталона. Разность напряжений сигналов обоих пирометров является мерой т-ры пламени. Для непрерывной регистрации т-ры пламени применена электромеханич. следящая система, регулирующая с помощью реверсивного мотора напряжение на эталоне излучения так, чтобы разность сигналов обоих пирометров оставалась равной нулю. Абс. значение сигнала пирометра при этом региструется самопишущим потенциометром. Введением дополнительного напряжения в сигнал пирометра эталона можно искусственно повышать его цветовую т-ру и производить измерения при наличии дыма или копоти. Чувствительность прибора ~ 1,8° при 1500°; предел изменений измеряемой т-ры 400°; время установления показаний < 1 сек. Ширина вырезаемого спектрального интервала 300 А при 6600 А. В. Дианов-Клоков

23631. **Измерение давлений при взрывах газовых смесей при помощи пьезоэлектрического датчика. Желудев И. С., Макаров В. М.,** Кристаллография, 1956, **1**, № 3, 370—372

Для регистрации давлений в процессе взрыва газовых смесей применен керамический диск титаната бария с использованием усилителя постоянного тока и шлейфового осциллографа. Проведена тарировка датчика от баллона с сжатым воздухом через быстродействующий клапан для давл. ~ 28 *кг/см²*. В этой области кривая тарировки линейна. Датчик испытан на опытных взрывных установках для измерения водородно-воздушной и пропано-воздушной смесей различных конц-ий. А. Лихтер

23632. **Современное состояние вопроса о применении методов контроля и регулирования величины pH. Беленький Л. И.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 7, 767—778

Обзор. Библ. 43 назв. Л. Беленький

23633. **Электронный pH-метр со стеклянным электродом. Белоногов К. Н., Лукомский Ю. Я.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 7, 872—873

Описана схема лампового pH-метра с прямым отсчетом и питанием переменным током для измерений со стеклянными электродами, имеющими стенки толщиной 0,3 *мм*. Прибор работает по принципу лампового моста с двухкаскадным усилением измеряемой э. д. с. Работа ламп первого (6Ж7) и второго (6Н8) каскадов дифференцирована; лампы работают при стабилизированном анодном напряжении 13 *в* и с нестабилизированным накалом (6 *в*). Погрешность измерений при работе в течение 5 час. составляет ±0,05 pH. Л. Беленький

23634. **Два новых чехословацких полярографа. Петцельт, Шерак** (Dva nové československé

polarografy. **Petzelt** B., **Serálk** L.), Chem. listy, 1955, 49, № 11, 1717—1719 (чеш.)

Полярограф LP54 основан на принципе ручной записи кривых. При перемещении регистрационной бумаги одновременно изменяется напряжение, накладываемое на электроды. Световой зайчик от гальванометра просвечивает бумагу; кривая вычерчивается карандашом. Полярограф LP55 с фотографич. регистрацией кривых. Гальванометр с осветителем и трансформатором монтируется на консоли, подвешиваемой к стене. От других полярографов LP55 отличается тем, что имеет неподвижный потенциометрич. барабан, вокруг которого перемещается контакт. LP55 имеет устройства для компенсации емкостных токов по Ильковичу и Семерано, для получения производных кривых по Фогелю и Ржиге и селеновый выпрямитель для подзарядки аккумуляторов.

P. Zuman

23635. Полярограф с источником напряжения нового типа. Грейтер (Polarograph mit neuartiger Spannungsquelle. **Greuter Erwin**), Chem. Rundschau, 1955, 8, № 18, 365—367 (нем.)

Описаны принцип действия и устройство электронного самопишущего полярографа (полярекорд). Для более точного измерения второй и следующих волн предусмотрена возможность компенсации уровня при помощи независимого источника напряжения. Через потенциометр пропускается постоянный ток, настолько превышающий измеряемые точки, что изменение последних не может привести к непропорциональности снимаемого напряжения положению скользящего контакта. Потенциометр не чувствителен к случайным загрязнению и окислению контакта. Полярекорд питается от сети переменного тока через выпрямитель. Диапазон чувствительности самописца 10^{-10}—10^{-5} *а/мм* шкалы (250 *мм*). Полярограммы записываются на отдельных листах бумаги. Самописец может быть использован как милливольтметр. Ступени измерения: 10, 50, 100, 500, 1000 и 2000 *мв*.

С. Жданов

23636. Автоматический компенсатор падения напряжения для полярографического использования. Джэксон, Элвинг (Automatic *iR* drop compensator for polarographic use. **Jackson Warren, Jr, Elving Philip J.**), Analyt. Chem., 1956, 28, № 3, 378—381 (англ.)

Описывается устройство для непрерывной автоматич. компенсации падения напряжения в полярографич. ячейке. Это устройство особенно полезно при полярографич. исследовании р-ров, имеющих очень высокое сопротивление (напр., в полярографии органич. в-в), и легко может быть использовано в сочетании с любым полярографом обычного типа. Компенсатор непрерывно воспринимает силу тока (i), протекающего через ячейку, и накладывает на ячейку дополнительное напряжение, равное произведению i на предварительно измеренное сопротивление ячейки.

С. Жданов

23637. Специальная полярографическая цепь с демпфированием для устранения колебаний тока при использовании капельного ртутного электрода. Келли, Фишер (Unique polarographic damping circuit for selective elimination of current fluctuations due to dropping mercury electrode. **Kelley Myron T., Fisher Dale J.**), Analyt. Chem., 1956, 28, № 7, 1130—1132 (англ.)

При демпфировании сложным фильтром, состоящим из 4 параллельных *RC*-фильтров (*R* — сопротивление, *C* — конденсатор), осцилляции, вызываемые капанием Hg, устраняются полностью; форма волны почти не изменяется, тогда как $E_{1/2}$ несколько смещается, причем величина и направление смещения зависят от скорости и направления поляризации. Высота волны пропорциональна конц-ии. При таком демпфировании ускоряется колич. анализ. При качеств. анализе рекомендуется снимать полярограммы прямого и обратного хода поляризации: средний арифметич. $E_{1/2}$ этих двух полярограмм совпадает с $E_{1/2}$ без демпфирования. Использование этого фильтра сильно упрощает получение производных волн. Так как импеданс фильтра велик, то он применим в полярографах с высоко импедансным самописцем.

С. Жданов

23638. Потенциостат как вспомогательное средство для полярографии и амперометрии. Шварц (Der Potentiostat als Hilfsmittel für die Polarographie und Amperometrie. **Schwarz Wolfram**), Chem.—Ingr — Techn., 1956, 28, № 6, 423—427 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 8 назв.

С. Жданов

23639. Точный транзитометр. Гирст (Un transitomètre de précision. **Gierst L.**), Analyt. chem. acta, 1956, 15, № 3, 262—270 (франц.; рез. нем., англ.)

Описывается точный прибор для электролиза при постоянной силе тока с капельными Hg-электродами. Применяется автоматич. механизм, замедляющий падение капли. Вместо обычной регистрации на катодном осциллографе для повышения точности применен автоматич. измеритель времени установления равновесного потенциала электрода. Точность анализа, обеспечиваемая транзитометром, достигает 0,2%. При этом ток электролиза поддерживается постоянным с точностью до 0,1%; измерение времени перехода производится с ошибкой не более ±0,1 мсек., потенциала — с ошибкой ± 0,5 *мв*. Приведены подробные электрич. схемы и результаты испытания прибора и отдельных его элементов.

В. Дианов-Клоков

23640. Переключатель для периодического изменения направления и величины постоянного тока. Огберн, Самон (Commutator for periodically changing the direction and magnitude of direct currents. **Ogburn F., Salmon H.**), Plating, 1956, 43, № 3, 343—346 (англ.)

23641. Комбинированный окислительный и дистилляционный аппарат для токсикологического анализа. Крон (Eine kombinierte Oxydations- und Destillationsapparatur für die toxikologische Analyse. **Croon Wilma**), Z. analyt. Chem., 1956, 153, № 2, 105—107 (нем.)

Аппарат состоит из колбы емк. 250 *мл*, в боковой отвод которой вставлена делительная воронка для добавляемых реактивов. Колба посредством 3-ходового крана может быть соединена с вертикальным или с горизонтальным холодильниками. 50 *г* органич. пробы разлагаются за 5—6 час.

А. Лошманов

23642. Применение термисторов для криоскопических измерений. Мак-Маллан, Корбетт (The use of thermistors in cryoscopic measurements. **McMullan Richard K., Corbett John D.**), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 7, 313—317 (англ.)

Подробно описано применение термисторов типа Карбалой (D-102) для измерения изменений т-ры при криоскопич. исследованиях. Результаты, получаемые с помощью термисторов, значительно точнее, чем по методу Бекмана.

Б. Анваер

23643. Простой прибор для определения точки плавления. Хуан Ши-до, Тао Цзун-цзинь, Чжэн Цзи-шэн (介紹一種簡單的熔點測定器，黃世鐸，陶宗晉，鄭集聲），化學通報, Хуасюэ тунбао 1956, № 5, 61 (кит.)

23644. Определение величины удельной поверхности тонкоизмельченных материалов методом низкотемпературной адсорбции азота. Соминский Д. С., Ходаков Г. С., Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 2, 209—210

Эксперим. проверка упрощенного метода расчета поверхности адсорбентов по данным низкотемпературной адсорбции азота, предложенного Тёмкиным (РЖХим, 1956, 28667). Л. Жулебин

23645. Метод чистки стеклянного фильтра с фильтрующим слоем из активированного угля. Оцука (活性炭等てつまつたガラスフイルターの掃除法，他・大塚齊之助)，化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 9, 437 (япон.)

23646. Новые вспомогательные приспособления для хроматографии на бумаге. Аркс, Неэр (Neue Hilfsmittel für die Papierchromatographie. Arx E. von, Neher R.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 6, 1664—1670 (нем.)

Описан ряд новых конструкций, совершенствующих технику препаративного хроматографирования на бумаге. 1. Противень из нержавеющей стали со щелями в поперечно расположенных перегородках, через которые пропущены верхние края бумажных листов для одновременного получения до 10—12 хроматограмм в нисходящем потоке. Перегородки выступают над уровнем жидкости; концы бумажных листов отогнуты вниз и погружены в р-ритель, который смачивает их и стекает вниз по листам. 2. «Хроматоблок» — аппарат, с помощью которого хроматографирование в нисходящем потоке производится на пачке из 50—500 листов фильтровальной бумаги. Верхняя часть пачки плотно сдавлена винтовым прессом, а нижняя не запрессована. Для образования прямолинейных фронтов на хроматограммах верхний конец пачки, на который из капельной воронки подается р-ритель, обрезается по дуге окружности. Исходные («стартовые») линии в-в наносятся микропипеткой спец. конструкции. 3. Для просматривания бумажных хроматограмм в УФ-свете предлагается конструкция спец. фонаря с флуоресцентной трубчатой лампой и с флуоресцирующим экраном. 4. Для обеспечения безопасности при опрыскивании хроматограмм р-рами индикаторов предлагается конструкция вытяжного ящика, открытая сторона которого затянута нержавеющей сеткой, на которую накладывается обрабатываемая хроматограмма. Ящик через короб соединяется с вентиляционной системой. 5. Для перечерчивания хроматограмм, в целях их документирования, предлагается конструкция несложного прибора, основанного на принципе пантографа. В. Анохин

23647. Простой прибор для восходящей одномерной хроматографии на бумаге. Муто (上昇式一次元ペーパークロマトグラフイーの簡易裝置・武藤覺)，分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 5, 317—318 (япон.)

23648. Теория и методы электрофореза. Сноэйнк (Theorie en methode der electrophorese. Snoijink J. J. A.), Chem. en pharmac. techn., 1956, **11**, № 16, 251—254, 256 (голл.)

Обзор. А. Сарахов

23649. Прибор для определения упруго-пластических свойств дисперсных систем. Овчинникова Е. Н., Поповский Ю. М., Солдатов Б. И., Тр. Одесск. ун-та, 1956, **146**, сер. хим. н., № 5, 121—123

Изготовлен прибор для снятия кривых сравнительно быстро развивающихся деформаций в дисперсных системах, обеспечивающий постоянство напряжений во времени, моментальность наложения и снятия деформаций. А. Бабад-Захряпин

23650. Электростатический анализатор размеров частиц. Йосикава, Сварц, Мак-Уотерс, Файт (Electrostatic particle size analyzer. Yoshikawa Herbert H., Swartz George A., MacWaters John T., Fite Wade L.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 6, 359—362 (англ.)

Прибор (П) предназначен для дисперсионного анализа аэрозолей с диаметром частиц $d = 1—20\ \mu$ и действует по принципу электрозарядки частиц в коронном разряде и последующего осаждения их в электрич. поле с сепарацией по размерам. Приняты спец. меры для получения ламинарного тока аэрозоля в П. Аэрозоль поступает в зарядную камеру с центральным коронирующим проводом (диам. 0,013 *см*), к которому подводится напряжение 3900 *в* от источника, питающего одновременно камеру осаждения. Последняя примыкает к зарядной камере и представляет собой цилиндрич. конденсатор с заземленным наружным цилиндром; частицы оседают на его стенках под действием поля, причем средний d оседающих частиц уменьшается с увеличением осевой координаты z (расстояния от входа в камеру осаждения). Калибровка П производилась при помощи аэрозоля с $d = 1—20\ \mu$; частицы осаждались на гладкой проводящей поверхности (фильтровальная бумага, пропитанная смесью глицерина и р-ра медного купороса). Обработкой микрофотографий осевших частиц получена искомая зависимость $d = f(z)$. Согласно наблюдениям, на работу П резко влияет положение трубы ввода аэрозоля и сила тока в короне. В. Дунский

23651. Ультрамикроскоп, позволяющий наблюдать частицы, взвешенные в газе, и изучать их движение. Тозен (Dispositif d'ultramicroscopie permettant l'observation des particules en suspension dans un gaz et l'étude de leurs mouvements. Tauzin Pierre), Bull. microsc. appl., 1956, **6**, № 3, 81—86 (франц.)

Прибор состоит из собственно микроскопа, кюветы для аэрозолей и бокового осветителя с лампой накаливания. Перед лампой могут вставляться стеклянные светофильтры. Описана конструкция полностью разборной кюветы, не требующей склеивания, а также все другие основные узлы установки. В. Дианов-Клоков

23652. Прямое микрофотографирование частиц, образующихся в воздухе. Кейдл, Уиггинс (Direct photomicrography of air-borne particles. Cadle R. D., Wiggins E. J.), Arch. Industr. Health, 1955, **12**, № 6, sec. 1, 584—591 (англ.)

Подробно описана конструкция прибора для фотографирования аэрозолей диам. 2—100 μ. Это достигается путем применения мощного импульсного источника света ($2{,}5 \cdot 10^4$ *лм-с*, 1—10 μ*сек*.). Система линз создает темнопольное изображение. Отдельные вспышки источника позволяют получать несколько изображений на одном негативе, что дает возможность определить не только размеры и форму частиц, но и их конц-ию. А. Бабад-Захряпин

23653. Фотометрический анализ. Дегенхард (Die photometrische Analyse. Degenhard W.), Draht, 1956, **7**, № 9, 354—355 (нем.)

Описан электро-оптич. фотометр Elko II фирмы Цейсс, в котором в качестве источника света используется лампа накаливания или ртутная лампа, из спектра которых с помощью фильтров выделяется пучок монохроматич. света; последний разделяется полупрозрачной пластинкой на два луча; каждый луч регистрируется фотоэлементом. В один из пучков помещается кювета, а в другой нейтр. серый фильтр. На выходе измеряется разностный ток обоих фотоэлементов. Область длины волн 366—750 $m\mu$ охватывается 17 фильтрами, полуширина каждого из которых составляет 200 А. Чувствительность прибора позволяет регистрировать разность экстинкции в 0,002 в области измерений 0,26—0,70. Фотометр презназначен для произведения анализов в аналитич. химии. В. Л.

23654. Приборы и принципы спектрометрии в пламени. Автоматическое исключение фона в многоканальном спектрометре пламени. Маргошес, Валли (Instrumentation and principles of flame spectrometry. Automatic background correction for multichannel flame spectrometer. Margoshes Marvin, Vallee Bert L.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1066—1069 (англ.)

Дан способ преобразования многоканального спектрометра пламени (РЖХим, 1956, 78554) в спектрометр с автоматич. исключением фона. Излучение фона выделяется щелью на расстоянии 70 А от анализируемой линии. Для уменьшения влияния сильного фона дублета Na 5890 и 5896 А на линию 5498 А, по которой проводится анализ конц-ии Ca, фон выделяется по обе стороны от анализируемой линии. Фотоумножитель (Ф), регистрирующий излучение, располагается непосредственно за щелью на расстоянии 5 *см*. Излучение фона из соседней щели отражается зеркалом на 2-й Ф. Чувствительность обоих Ф уравнивается изменением напряжения их питания. Интенсивность линии оценивается на выходе усилителей по разности тока обоих Ф. Приведены результаты анализа на Ca, K, Sr, указывающие на повышение точности анализа в случае автоматич. исключения фона. В. Лыгин

23655. Лабораторный экстрактор для отделения аденозина от пиридина. Сато (新向流抽出器の試作と酵母核酸ピリヂン分解液よりアデノシンの分離. 佐藤清夫), 生化學,] Сэйкагаку, J. Japan Biochem. Soc., 1954, **26**, № 1, 46—48 (япон.)

Описан прибор, основанный на методе Крега (см. РЖХим, 1956, 36126), в котором 20 секций, соединенных между собой переходными трубками на валу, приводились в колебательное движение кривошипным механизмом в пределах ±20° с частотой 10—16 колебаний в 1 мин. Дозировка смеси осуществлялась автоматически с помощью спец. делительной воронки. Пропускная способность экстрактора 25—30 *мл³/час*. Приведены данные, характеризующие чистоту продуктов, выделенных из смеси при помощи этого метода. Н. Москвитин

23656. Автоматическая пипетка и приспособление для отбора проб. Швейцер (Eine automatische Pipette mit Pipettiervorrichtung. Schweizer H.), Chimia, 1956, **10**, № 8, 194—195 (нем.)

Предложена бескрановая стеклянная автоматич. пипетка. Жидкость в пипетку, закрепленную в спец. штативе, засасывается под действием разряжения, создаваемого водоструйным насосом. Всасывание регулируют, зажимая пальцем боковое отверстие, на штуцере, соединенном с водоструйным насосом. После всасывания требуемого кол-ва пипетка поворачивается в штативе на 45° (в горизонтальной плоскости); при этом автоматич. затвор плотно закрывает верхнее отверстие. Предложено устройство для серийного отбора проб. Емкости с жидкостями и стаканы для проб устанавливаются на поворотном столе, а пипетки укрепляются на поворотных штангах. А. Лошманов

23657. Быстродействующий дозатор для жидкостей. Накамура (液體迅速測容器. 中村喜一), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, **9**, № 9, 437 (япон.)

23658. Изготовление лабораторного перегонного аппарата. Такэути, Такаяма (實驗室用蒸溜器の製作, 武内次夫, 高山雄二), 化學の領域, Кагаку-но рёйки, J. Japan. Chem., 1955, **9**, № 8, 42—49 (япон.)

23659. Приспособления для кипячения. Иида (Ebullition device. Iida Takeo), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1213—1214 (англ.)

Предложены три приспособления для предотвращения бурного вскипания при кипячении и перегонке: пористая стеклянная палочка для обычного кипячения, пористый капилляр для пониженного давления, колба для перегонки (без вакуума или с вакуумом), дно которой имеет пористый выступающий отросток. Подробно описана техника изготовления таких приспособлений. Д. Кузнецов

23660. Усовершенствованный экстрактор Сокслета. Сюй Мо-гэн, Жэнь Юнь-фын (一種改良式索克司力提取器. 徐墨耕, 任雲峯), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 2, 88 (кит.)

23661. Прибор для перегонки ртути. Накагава, Митино, Моринага (ﾐ による水銀蒸溜裝置. 中川元吉, 道野鶴松, 守永健一), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, **9**, № 1, 38 (япон.)

23662. Автоматический вакуумный аппарат для многократной перегонки ртути. Мэн Чжао-ин (多次自動水銀眞空蒸餾器. 孟昭英), 物理通報, Ули тунбао, 1955, № 10, 616—618 (кит.)

23663. Методы управления уровнем жидкостей. Бёккель, Ноак, Эме (Methoden zur Volumensteuerung von Flüssigkeiten. Böckel Wolfgang, Noack Dieter, Oehme Friedrich), Chem. Technik, 1956, **8**, № 5, 279—280 (нем.)

Описано фотоэлектрич. реле с тиратроном для регулирования уровня жидкости в емкостях. Для регулирования уровня сильнопенящихся жидкостей предложен емкостной метод. В случае хорошо проводящих жидкостей или жидкостей с высокими диэлектрич. потерями датчиком служат две проволочки, впаянные в измерительное колено на расстоянии 2—5 *мм*. В случае жидкостей с малыми диэлектрич. потерями датчиком служат обкладки плоского конденсатора, впаянные в измерительное колено. Оба датчика включаются на место фотоэлемента. А. Лошманов

23664. Лабораторный метод изготовления мембранных ультрафильтров из динитроцеллюлозы. Спурный, Вондрачек (Laboratorní výroba membránových ultrafiltrů z dinitrocelulosy. Spurný Květoslav, Vondráček Vladimír), Českosl. hyg., 1956, **1**, № 3, 140—147 (чеш.; рез. русс., англ.)

Предложен метод изготовления мембранных ультрафильтров из динитроцеллюлозы (*E* 450, *E* 730, *E* 950). Фильтры изготавливались на горизонтальной поверхности отшлифованного стекла. Степень пористости фильтратов регулировалась добавлением метилгликоля и динитроцеллюлозы *E* 950. Полученные ультрафильтры могут быть применены при анализе аэрозолей и при анализе микроорганизмов в воздухе и в воде. А. Лошманов

23665. Границы подпора для насадок (номограмма № 34). Орличек (Graphische Umrechnungsbilder (Nomogramm Nr. 34). Die Staugrenze von Füllkörperschüttungen. Orlicek A. F.), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1956, **10**, № 3, 70—71 (нем.)

Номограмма предназначена для определения максим. скорости газового потока (*м/сек*) в колоннах с насадками из колец. Указано, что скорости, применяемые в практике, составляют 50—65% от расчетной. А. Лошманов

23666. Регулятор температуры электрической печи. Кристи (Temperature controller for an electric furnace. Christy R. W.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 9, 365 (англ.)

Терморегулятор позволяет быстро достигнуть и точно поддерживать т-ру электропечи (ЭП) в диапазоне 50—1000°. Чувствительным элементом терморегулятора служит платиновое сопротивление, являющееся одним из плеч моста Уитстона переменного тока. Сигнал с выхода моста через усилитель подается на сетку тиратрона, в анодную цепь которого включена обмотка подмагничивания насыщ. реактора, регулирующего

ток ЭП. При стабильном напряжении питания ЭП регулятор поддерживает ее т-ру с точностью до ±0,2° в течение нескольких часов и с точностью до ±0,5° в течение нескольких дней. При изменении напряжения питания ЭП на ~ 5% т-ра ЭП меняется на 1,5°. Л. Абрамович

23667. **Термостат для температур до 350°. Томпа** (An accurate thermostat for use up to 350°C. Tompa H.), Chemistry and Industry, 1956, № 35, 914 (англ.)

Термостат состоит из массивного Al-цилиндра диам. 160 и высотой 200 *мм*, окруженного тремя полированными Al-экранами. Расстояния между экранами (~18 *мм*) выбраны таким образом, чтобы потери тепла вследствие теплопроводности воздуха и теплопередачи конвекцией были минимальными. В отверстиях, высверленных в Al-цилиндре, помещаются термометр, обычный толуоловый терморегулятор и дилатометры, для которых был первоначально предназначен термостат. При 200° затрата мощности составляет в среднем 42,7 *вт*, а максим. колебания т-ры ±0,012°. А. Лихтер

23668. **Лабораторный термостат, основанный на постоянной температуре кипения органических соединений. Ямамото** (有機化合物の沸點を利用した簡易な恒温熱化學實驗裝置. 山本大生), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 2, 89 (япон.)

23669. **Лабораторная вакуумная печь. Мурамацу** (研究室用眞空炉の試作. 村松宏司), 東芝レビュー, Тосиба рэбю, Toshiba Rev., 1955, 10, № 3, 231—237 (япон.; рез. англ.)

Описана универсальная вакуумная электрич. печь для изучения металлов и сплавов. Нагревательным элементом могут служить индукционная катушка, дуга или графитовые элементы. А. Лошманов

23670. **Поршневой манометр с прямым отсчетом. Гилессен, Хильд** (Kolbenmanometer mit direkter Anzeige. Gielessen J., Hild K.), Z. angew. Phys., 1956, 8, № 9, 450—452 (нем.)

Описано устройство манометра до 285 *кг/см²* с точностью ±0,01% от максим. нагрузки. А. Лошманов

23671. **Поправка на температуру ртутного столба в манометре. Морита** (マノスタシトに用いる水銀柱の氣温補正. 森田徳義), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 2, 89 (япон.)

23672. **Гигрометр.**— (Luchtvochtigheidsmeter.—), Zuivel, 1956, 62, № 36, 769 (голл.)

Гигрометр для непрерывного определения абс. и относительной влажности состоит из «чулка» из стеклянной ткани, пропитанного LiCl, лучше поглощающим пары воды, чем поваренная соль. Через совершенно сухой LiCl электрич. ток не проходит, поэтому «чулок» становится проводящим только при увлажнении. Поверх «чулка» намотаны две серебряные проволочки, к которым подводится электрич. ток, и вследствие нагрева чулок непрерывно осушается. Равновесная т-ра чулка, измеряемая термометром, является мерой влажности воздуха (точка росы). Для определения относительной влажности имеется второй термометр, указывающий т-ру окружающего воздуха. В. Дианов-Клоков

23673. **Влияние воздуха в измерительном пространстве на измерение плотности листовых материалов с помощью радиоактивного излучения. Реппиш, Реппиш** (Der Einfluß der Luft in der Meßstrecke auf die Flächengewichtsmessung mit Hilfe radioaktiver Strahlung. Reppisch J., Reppisch H.), Z. Vereines dtsch. Ingr, 1954, 96, № 33, 1135—1137 (нем.)

Исследовано влияние изменения уд. веса при калибровке и измерении в устройстве для непрерывного измерения плотности тонких объектов, напр. бумажной ленты. Приведена методика вычисления получаемой ошибки и график зависимости допустимой разницы т-р между калибровкой и измерением от длины измерительного пути для различных величин ошибки. Найдено, что допустимое повышение т-ры для одной и той же ошибки обратно пропорционально длине измерительного пути. Лучшие результаты дают радиоактивные весы, собранные по дифференциальной схеме, состоящей из двух измерительных пространств с измеряемым объектом и с эталоном. Схема с одним измерительным пространством может служить радиоактивными весами. Указано, что воздух в измерительном пространстве снижает чувствительность весов. А. Лошманов

23674. **Применение транзисторов в качестве источников тока постоянной силы. Ферман, Сейе, Адамс** (Constant current sources based on transistors. Furman N. Howell, Sayegh Louis J., Adams Ralph N.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 9, 1423—1425 (англ.)

23675. **Простой способ отметки времени при фотографической регистрации (лабораторная заметка). Лекан, Сикар** (Une base de temps simple pour enregistrement photographique (note de laboratoire). Lecamp Maurice, Sicard Adrien), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 903 (франц.)

Описан способ определения длительности кратковременных процессов, сфотографированных на непрерывно движущейся пленке. Во время киносъемки на краю пленки, движущейся с большой скоростью, фотографируется точечный источник света, помещающийся в фокусе собирательной линзы, которая направляет параллельный пучок света на вращающийся диск с рядом равноотстоящих одно от другого круглых отверстий. Свет, прошедший через отверстие, проектируется линзой на кинопленку, что позволяет делать отметки времени через 0,001 сек. с точностью до 0,00001 сек. Е. П.

23676. **Коррозионностойкий высоковакуумный кран для жидкостей. Биддулф, Плеш** (A corrosion resistant high-vacuum valve for liquids. Biddulph R. H., Plesch P. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 25, 569 (англ.)

Сконструирован цельнометаллич. высоковакуумный кран для дозировки жидких агрессивных сред в колбах 0,5—5 *мл* с точностью 0,02 *мл*. Скорость натекания через кран составляет несколько *мм* рт. ст. за 1 день. А. Бабад-Захряпин

23677. **Четырехзеркальный самозаписывающий гальванометр. Бычков П. П.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. В. М. Молотова, 1956, вып. 4, 203—204

Описан прибор для записи небольших температурных перепадов (до 5—6°) на осциллографич. ленту с автоматич. фиксацией времени. Чувствительность прибора превышает чувствительность осциллографа в 40 раз. А. Бабад-Захряпин

23678. **Электронный регулятор скорости для небольшого лабораторного мотора. Годин** (An electronic speed controller for a small laboratory motor. Godin G. W.), Chemistry and Industry, 1956, № 35, 912—913 (англ.)

Подробно описана электрич. схема регулирования скорости шунтового электромотора (Э) постоянного тока мощностью $^1/_{30}$ *л. с.* Якорь Э питается от двухполупериодного тиратронного выпрямителя, а обмотки возбуждения от двухполупериодного кенотронного выпрямителя. Оба выпрямителя связаны таким образом, что изменение скорости Э вызывает изменение продолжительности горения тиратрона и скорость Э остается прежней. Испытания схемы показали, что при переходе с режима холостого хода на полную нагрузку скорость Э падает на 10—20%, а при изменении напряжения питания на ±13%, скорость изменяется на ±4%. Л. Абрамович

23679. **Клей для этикеток. Брагдон** (Adherent base for labels. Bragdon Robert I.), Chemist—Analyst, 1956, 45, № 2, 53 (англ.)

23680. **Приспособление для сверления. Бринн** (Expedient for obtaining sample drillings. Brinn James), Chemist-Analytst, 1956, 45, № 2, 56 (англ.)

Сверление отверстий в хрупких предметах рекомендуется производить через пластмассовую прокладку. Применение прокладки позволяет сверлить отверстия под углом к поверхности обрабатываемого предмета. Н. Москвитин

23681. **Современное развитие графических статистических методов; различные промышленные применения. Ватерман** (Développment récent des méthodes graphiques statistiques; diverses applications dans l'industrie. Waterman H. I.), Génie chim., 1956, 75, № 4, 81—88 (франц.; рез. англ., исп.)

Рассматриваются способы построения ф-л на основании точных измерений каких-либо характерных величин (показателя преломления, уд. рефракции, кинематич. вязкости). В качестве примеров применения графич. методов показаны способы определения числа циклов и плотности смесей углеводородов. В. Дианов-Клоков

23682 К. **Работа с микроскопом в падающем свете. Хаузер** (Das Arbeiten mit auffallendem Licht in der Mikroskopie. Neuaufl. Hauser Friedrich. Leipzig, Akad. Verl. Ges., 1956, VII, 133 S., 22 DM) (нем.)

23683 Д. **Метод уменьшения допплеровского уширения спектральных линий в микроволновой области. Ромер** (A method for the reduction of the Doppler width of microwave spectral lines. Romer Robert Horton. Doct. diss., Univ. Princeton, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1634 (англ.)

23684 П. **Фотохимический метод разделения. Биллингс** (Method of photo-chemical separation. Billings Bruce H.) [Baird Aesociates]. Пат. США, 2713025, 12.07.55

Предложена усовершенствованная аппаратура для разделения изотопов ртути фотохимич. методом. Под воздействием освещения ртутной лампой, заполненной тем изотопом ртути, который необходимо выделить, данный изотоп преимущественно вступает в р-цию с в-вом, название которого не приводится. Возбуждение ртутной лампы производится при помощи магнетронного генератора. В. Васильев

23685 П. **Сцинтилляционный счетчик и состав фосфóра. Уэбб, Фокс** (Scintillation counter and composite phosphor therefor. Webb Edward L., Fox Roy C.) [Westinghouse Electric Corp.]. Канад. пат. 510826, 8.03.55

Рекомендуется в сцинтилляционных счетчиках для γ- и рентгеновского излучений применять комбинированные неорганич. и органич. фосфóры. Кристаллич. антрацен употребляется в контакте с монокристаллом вольфрамата кадмия (0,05—1% от веса антрацена) или с ортофосфатом кальция, активированным (2 мол.%) окисью олова (3—8% от веса антрацена). А. Бабад-Захряпин

23686 П. **Газовый анализ. Шерье** (Gas analysis. Cherrier Claude Michel) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain. Cherrier Claude Michel]. Пат. США 2736813, 28.02.56

Прибор для непрерывного анализа SO_2, основанный на поглощении лучистой энергии в диапазоне 3050—3200 или 2650—2850 А, имеет рабочую трубку, через которую пропускается исследуемый газ, и сравнительную трубку, заполненную воздухом. Лучистая энергия от Hg-лампы, прошедшая через каждую из трубок, воспринимается отдельными фотоэлементами. Оба фотоэлемента подключены на вход 2-каскадного балансного усилителя постоянного тока. О содержании SO_2 судят по отклонению стрелки вольтметра, включенного на выходе усилителя. Чувствительность устройства зависит от длины рабочей трубки. Прибор, снабженный трубкой длиной 75 *см*, позволяет производить точные измерения содержания SO_2 в диапазоне 0,01—1,0%. Л. Абрамович

См. также: Спектральный анализ 23371, 23372, 23494. Рентгеноскопия 22041. Вискозиметры 23232, 23233. Оборудование для работ с радиоактивными в-вами 6969Бх, 6970Бх. Определение тройной точки 22269. Хроматография 23361. Анализ газов 23463. Приборы, стойкие в агрессивных средах 25431. Ультразвук 25478. Экстракторы 25532. Манометры 25572. Измерение температур 25577, 25594. Самопишущие приборы 25587. Мельницы 6968Бх. Дистилляция 22598

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

23687. **Развитие химической промышленности за минувшее десятилетие. Радлинский, Пляскура, Стобецкий** (Rozwój przemyslu wielkiej syntezy, chemicznej w minionym dziesięcioleciu. Radliński A., Plaskura W., Stobiecki T.), Przem. chem., 1955, 11, № 8, 397—404 (польск.)

Обзор развития хим. пром-сти Польши за период 1945—1955 гг. W. Tuszko

23688. **Возможности развития химической промышленности Китая. Мартон** (A kémiai ipar lehetőségei Kínában. Marton József), Magyar kémik lapja, 1954, 9, № 12, 361—364 (венг.)

Рассмотрены: сырьевая база, современный уровень и перспективы развития хим. пром-сти (произ-во NaOH, H_2SO_4 и т. д.), вопросы работы исследовательских ин-тов и химич. ВТУЗ'ов. Д. Пюшпеки

23689. **Применение атомной энергии в химической промышленности.**—(Atomenergi i kemisk industri.—), Tekn. tidskr., 1956, 86, № 37, 853—855 (швед.)

23690. **Применение продуктов ядерного деления в химической промышленности. Асада** (核分裂生成物の化學工業への應用· 淺田常三郎), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 7, 299—301 (япон.)

23691. **Использование радиации в химической промышленности. Дуженков В.** В сб.: Применение атом. энергии в мирных целях. М., 1956, 42—53

Общие сведения. Н. Ширяева

23692. **Применение радиоизотопов в технике. Зауэрвейн** (Die Anwendung von Radio-Isotopen in der Technik. Sauerwein Kurt), Techn. Mitt., 1954, 47, № 6, 262—267 (нем.)

23693. **О технических и организационных проблемах промышленности неорганической химии. II. Сорин**

(Unele probleme tehnice si organizatorice ale sectorului de chimie anogranică. II. S o r i n T.), Rev. chim., 1956, **7**, № 3, 141—143 (рум.; рез. русс., нем.)

Рассматриваются пути увеличения произ-ва Cl_2 и щелочи, методы увеличения производительности существующих з-дов, а также некоторые вопросы, связанные с проектированием новых з-дов. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 32970. Я. Матлис

23694. Вычисление индекса производительности труда на предприятиях химической промышленности. З а в а д з с к а я (Obliczanie wskaźnika wydajności pracy w przedsiębiorstwach przemysłu syntezy chemicznej. Z a w a d z k a M a r t a), Econ. i organiz. pracy, 1956, **7**, № 9, 393—399 (польск.)

23695 К. Химические производства. Изд. 2-е. Ш р и в (The chemical process industries. 2nd ed. S h r e v e R a n d o l p h N o r r i s. New York — London, McGraw-Hill, 1956, xvi, 1004 pp., ill., map, 64 sh.) (англ.)

См. также: История 21832, 21849.

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

23696. Химия — одна из основ развития ядерной энергии. И б е р (La chimie, un des piliers du développement de l'énergie nucléaire. H u b e r t E. H.), Ind.chim. belge, 1955, **20**, № 6, 619—625 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Краткий обзор. В. Штерн

23697. Техника псевдоожижения и ядерные реакторы.— (Fluidisation techniques and nuclear reactors.—), Atomics, 1956, **7**, № 6, 215—217, 223 (англ.)

Рассмотрены возможности применения метода псевдоожижения в ядерных реакторах. Положительными сторонами метода являются хороший перенос тепла и равномерная т-ра по реактору, возможность обойтись без дорогих операций по приготовлению горючего, допуская, что могут быть найдены взаимно совместимые горючее, охладитель, замедлитель, конструкционные материалы. Особенности, которые можно ожидать: безопасность системы; возможность контроля кол-ва токсичной пыли и брызг, проникающих в атмосферу; сильная эрозия и коррозия оборудования, с трудом или вовсе не поддающегося ремонту или смене; высокое капиталовложение на горючее. Псевдоожиженные системы с медленными нейтронами требуют меньших затрат на горючее. Значительное кол-во тепла может быть отведено от псевдоожиженного слоя в ядерном реакторе газом лишь при сжатии его до 100 *атм* и при крупных частицах материала ($\sim$ 1 *мм* и выше). Для псевдоожижения материала и отвода тепла представляется возможным применить также воду под давлением, а в системах без повышенного давления — расплавленные металлы. Некоторые псевдоожиженные системы, привлекательные с точки зрения отвода тепла, придется отвергнуть по разным причинам, напр., большой эрозии или коррозии, наличию потерь токсичного радиоактивного охладителя и т. п. С. Забродский

23698. Применение техники псевдоожижения в ядерных реакторах. М о р р и с, Н и к о л с, Ф е н н и н г (The application of fluidization techniques to nuclear reactors. M o r r i s J. B., N i c h o l l s C. M., F e n n i n g F. W.), Chem. Age, 1956, **74**, № 1916, 739—742 (англ.)

Рассмотрены возможности применения псевдоожиженного слоя (ПС) в ядерных реакторах (ЯР). Отмечены особенности применения, дана классификация возможных систем ЯР с ПС и указаны их преимущества и недостатки. Авторами доклада сделано заключение, что для применения ПС в ЯР требуется более высокий уровень техники, чем в современной промышленной практике. Необходимо исследование изменений средней плотности ПС, поскольку нейтронный баланс будет весьма чувствителен к конц-ии замедлителя и горючего в объеме ПС. Необходима также разработка других мер безопасности ЯР с ПС, исследование псевдоожижения расплавленными металлами, изучение теплообмена частиц с псевдоожижающей средой. С. Забродский

23699. Обработка ядерного горючего водного гомогенного реактора. Ф е р г у с о н Д. Е. В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева 1955). М., Госхимиздат, 1956, 243—257

Обсуждаются вопросы хим. переработки ядерного горючего (ЯГ) водн. гомог. реактора-размножителя (РР). В качестве нейтронных ядов в ЯГ накапливаются продукты деления (ПД) и продукты коррозии (ПК). Газообразные ПД удаляются механич. дегазацией р-ра ЯГ. Остальные ПД после 5-дневной выдержки задерживаются на катионите (фенольная смола), насыщенном U^{233}; выходящий из колонки р-р может быть возвращен в РР. Недостатком этого метода является разрушение смолы и обмен H из смолы на D под действием радиации. ПК и многие ПД мало растворимы в условиях работы РР (сульфатный р-р при 275°), что позволяет производить очистку ЯГ осаждением сульфатов, фильтрацией или центрифугированием. Последнее наиболее целесообразно и может осуществляться в гидроциклоне. В этом процессе ЯГ остается насыщ. малорастворимыми в-вами, которые могут выделяться на внутренних горячих поверхностях. Th, U^{233} и Pa из зоны воспроизводства после отгонки D_2O и растворения остатка в HNO_3 можно разделить анионным обменом, повторной кристаллизацией нитратов из конц. HNO_3, экстракцией или осаждением. Рекомендуется осаждение из азотнокислого р-ра Pa на MnO_2 с последующим отделением U и Th от ПД после 60-дневной выдержки экстракцией нитратов трибутилфосфатом (ТБФ). После превращения Pa в U^{233} последний очищается от ПД экстракцией ТБФ. В. Шацкий

23700. Химические операции с растворами продуктов деления. Г л ю к а у ф, Х и л и (Chemical operations with fission product solutions. G l u e c k a u f E., H e a l y T. V.), Atomics, 1955, **6**, № 12, 370—379, 385 (англ.)

После отделения U и Pu экстракцией в эфир из 11 н. HNO_3 продукты деления (ПД) остаются в водн. фазе. Далее следуют: максим. концентрирование ПД испарением, удаление к-ты и процессы разделения. Перед испарением р-р продувают паром для удаления р-рителя и продуктов его разложения, которые иначе дают бурную р-цию при концентрировании. Последнее выполняется нагреванием р-ра при пониженных т-ре и давлении, при этом возгоняется $<10^{-5}$ Ru. Можно р-р выпарить досуха без потери RuO_4. При наличии в р-ре NH_4NO_3 следует учитывать возможность взрыва. После концентрирования из р-ра удаляют к-ту или экстракцией полярными р-рителями (типа простых и сложных эфиров и кетонов), или электролизом с применением анионополупроницаемых мембран (напр., Permaplex A 10). HNO_3 также удаляют (с хорошим результатом) пропусканием через р-р CH_2O или NO, при этом образуется смесь NO, NO_2, CO_2 и H_2O, из которой можно регенерировать HNO_3. Р-р ПД далее высушивают и прокаливают $\sim$1 час при 300°. Твердый остаток выщелачивают водой, в которую переходят 95% Cs^{137} и $\sim$85% Sr^{90} (в виде нитратов). При т-ре прока-

ливания <290° в р-р переходит много примесей, а при т-ре > 310° много Cs и Sr остается нерастворенным. Добавка нитрата Ba, связывающего следы Cr в виде $BaCrO_4$, повышает извлечение Sr^{90} водой до 80% (после прокаливания при 350°). ПД можно отделить от Cs^{137} и Sr^{90} осаждением NH_3; напр. при pH 8 в р-ре остается всего 4% ПД, 97% Cs и 77% Sr. Довольно чистые Cs и Sr с 85%-ным выходом можно получить электролизом с применением анионопроницаемой мембраны. Аниониты в OH^--форме хорошо отделяют Cs от остальных ПД, но задерживается много Sr, особенно в присутствии больших кол-в Fe. Анионит в CO_3^{2-}-форме применяется для отделения Cs от Sr. 99—100%-ное удаление Sr^{90} достигается прибавлением достаточного кол-ва дымящей HNO_3 к конц. р-ру ПД с добавкой (или без) носителя (Sr, Ba, Pb). Вторичное осаждение с носителем (Pb) дает уменьшение содержания Sr в 10^4 раз. Cs осаждается при добавлении в р-р ПД фосфорвольфрамата Na, калиевых квасцов, тетрафенилбората Na и ферроцианида Ni. Библ. 21 назв.

В. Шацкий

23701. Порошковая металлургия гидридов тория. Сторкхейм (Powder metallurgy of thorium hydrides. Storchheim Samuel), Powder Metallurgy Bull., 1956, **7**, № 3-6, 158—162 (англ.)

Изучены некоторые вопросы, связанные с прессованием и спеканием заготовок (З) из ThH_2 и ThH_4. Установлена зависимость между плотностью З и давлением прессования. При одном и том же давлении плотность З из более крупнозернистого материала (—20 +80 меш) несколько выше, чем из более тонкого. Максим. плотность спеченных в Ar З, которые прессовались при давл. 11625 *кг/см²*, наблюдалась при 1400°, причем для порошка типа ThH_4 она составляла 97,5%, а для порошка типа ThH_2 — 96% от теоретич. величины. Плотность изделий из порошка типа ThH_2 несколько зависела от времени спекания. При 1000° максим. плотность З из ThH_4 достигалась после $^1/_2$-часового спекания и после 3-часового — для ThH_2. Изучено также влияние исходного давления на плотность З, спекавшихся в течение $^1/_2$ часа при 1150°. Максим. плотность З из ThH_4 соответствовала давл. 3875 *кг/см²*, с увеличением давления плотность почти не менялась. На основе полученных данных, а также в связи с непирофорностью ThH_4, рекомендовано применение ThH_4. Подчеркнута вероятность экономич. целесообразности получения ториевых З через гидридные порошки. Библ. 5 назв.

Л. Херсонская

23702. Цирконий — материал для ядерных реакторов. Нгуэн Тхиен Ци (Le zirconium, matériau nucléaire. Nguyen Thien-Chi), Vide, 1955, **10**, № 60, 152—164 (франц.)

23703. Промышленный метод получения концентратов тяжелого изотопа азота. Бабков С. И., Жаворонков Н. М., Хим. пром-сть, 1955, № 7, 4—8

Исследовано концентрирование N^{15} по р-циям $N^{15}H_3$ (газ) + $N^{14}H_4^+$ (р-р) $\rightleftarrows$ $N^{14}H_3$ (газ) + $N^{15}H_4^+$ (р-р) и $N^{15}H_3$ (газ) + $N^{14}H_3$ (р-р) $\rightleftarrows$ $N^{14}H_3$ (газ) + $N^{15}H_3$ (р-р) в эффективных насадочных (НК) и механич. горизонтальных (МК) колоннах. Применение МК совместно с НК устранило недостаток последних (затрату времени, труда и энергии на восстановление распределения конц-ий после вынужденных остановок) и позволило осуществить установку производительностью 10 *кг/год* NH_4NO_3 с конц-ией 50% N^{15} (в аммонийном N) с миним. кол-вом каскадов (2), колонн и дозирующих насосов. Установка расположена в цехе NH_4NO_3, что практически исключает затраты на сырье, и работает по следующей схеме. Свежий р-р NH_4NO_3 проходит последовательно две МК 1-го каскада, затем смешивается с р-ром NaOH в смесителе; выделяющийся при этом NH_3 направляется в нижнюю МК 1-го каскада, а р-р $NaNO_3$ с примесью NaOH и NH_4NO_3 стекает в отгонную колонну (ОК) I для окончательной отгонки NH_3, который из конденсатора направляется также в 1-й каскад. Выходящий из 1-го каскада обедненный NH_3 поглощается в скруббере р-ром HNO_3; р-р NH_4NO_3 направляется в цех NH_4NO_3. Часть р-ра NH_4NO_3, вытекающего из 1-го каскада, подается насосом во 2-й каскад, состоящий из НК, смесителя р-ров и ОК II; выделяющийся в смесителе и ОК II NH_3 направляется в НК, из которой NH_3 поступает в нижнюю МК 1-го каскада. Р-р $NaNO_3$ с примесью NaOH из куба ОК II подается насосом вверх ОК **I**, а из куба последней — в отделение щел. абсорбции цеха HNO_3. Для бесперебойного концентрирования N^{15} нужно полностью отгонять NH_3 из кубовых р-ров; при содержании в них 0,004 вес. % NH_3 установка будет работать вхолостую, так как весь N^{15} будет уходить с кубовыми р-рами. Приведены описание аппаратуры и ур-ния для расчета установки.

Г. Габинович

23704. Получение чистого углерода для ядерных реакторов. Бос, Рютгерс, Видтс, Генс, Рулс, Поте (Bereiding van zuivere koolstof voor kernreactoren. Bosch F. M., Rutgers A. J., Vidts J., Geens G., Roels R., Poté J.), Meded. Koninkl. vlaamse acad. wetensch. letteren en schone kunsten België Kl. wetensch., 1953, **15**, № 11, 12 (голл.; рез. франц., англ.)

Чистый С для ядерных реакторов был получен термич. крекингом CH_4 (отхода произ-ва синтетич. NH_3), содержавшего (в %): CH_4 65—70, C_2H_4 1, H_2 5, CO 10—15, O_2 1,5, N_2 10, очищенного пропусканием через активированный уголь и электрофильтр. Крекинг проводили в вертикальной графитовой трубе, нагретой до 1500—1600°. Из отходящих газов полученный С выделялся в Al-холодильнике и электрофильтре. Выход в расчете на С составлял 70%. Приведены анализы полученного порошковидного продукта. Его брикетировали с добавлением нескольких % р-ра сахарной карамели в CH_3OH и нагревали при 800° в токе CH_4.

Г. Рабинович

23705 П. Получение безводного фтористого циркония (Production of anhydrous zirconium fluoride) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 719185, 24.11.54

Безводный ZrF_4 получают нагреванием водн. р-ра ZrF_4, содержащего HF (к-та), до 120—170°, до образования сухого продукта, который обжигают при т-ре от 300° до т-ры сублимации. Пример. ZrO_2 подвергается действию 30—70% (по весу) водн. HF (к-та) при соотношении 4,2—4,4 молей HF на моль ZrO_2 при 60—80° в течение 4—6 час., полученный продукт нагревают до сухого состояния при 140—160° и обжигают при 300—350° в течение 4—5 час. Даны примеры, в которых ZrO_2 и $ZrOCl_2$ используют для получения металлич. Zr.

Н. Ширяева

См. также: Жидкие металлы как теплоносители 25513, 25514. Вопросы коррозии 25418, 25421

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

23706. Производство серной кислоты контактным способом во Франции.— (Sulphuric acid manufacture by the contact process in France.—), Chem. and Process Engng, 1956, **37**, № 8, 271—272 (англ.)

Описан з-д Дьёз производительностью 150 *т/сутки*. Пирит сжигается в псевдоожиженном состоянии. Обжиговые газы, содержащие 12—14% SO_2, проходят: котел-утилизатор с принудительной циркуляцией (дающий перегретый пар 380°, 28 *ат*), электрофильтры, промывную башню, орошаемую 60%-ной H_2SO_4, мокрые

электрофильтры, сушильную башню и поступают в контактные аппараты Кульмана с V_2O_5-катализатором. Г. Рабинович

23707. Обжиг сульфидов в псевдоожиженном слое на полузаводской установке. Циборовский, Млодзинский, Пфеффер (Spalanie siarczków metod fluidyzacji w skali półtechnicznej. Ciborowski J., Młodziński B., Pfeffer A.), Przem. chem., 1954, 10, № 1, 28—29 (польск.)

Приведены опыты по обжигу марказита и содержащего пирит доломита в псевдоожиженном слое на полузаводской установке. Диаметр печи 300 *мм*, общая высота 6 *м*, высота флюидизационной части 3 *м*. Марказит содержал 42% S и имел помол, в котором фракций $\geqslant$ 0,6 *мм* находилось $\sim$ 1%, $\leqslant$ 0,13 *мм*—71,2%. Содержание S в доломите 15%. Обжиг марказита и доломита производили при 700°. При обжиге марказита содержание SO_2 в газах 10—15%; содержание S в огарках 0,92—2,1%. При обжиге доломита содержание SO_2 8,1%. S. Sommer

23708. Метод улавливания SO_2 из отходящих газов кислотных заводов. Берджесс (SO_2 recovery process as applied to acid plant tail gas. Burgess W., D.), Chem. in Canada, 1956, 8, N 6, 116—, 118, 120 (англ.)

Приведено описание метода «Cominco», по которому SO_2 улавливается из отходящих газов аммиачным сульфитно-бисульфитным р-ром (АСБР). Бедные отходящие газы с содержанием $SO_2<1$% подаются в колонну с хордовой насадкой. Орошение колонны АСБР осуществляется с применением циркуляционного цикла. Часть р-ра непрерывно отводится из системы и идет на разложение и окисление. Разложение осуществляется 93%-ной H_2SO_4. Выделяющийся при этом из р-ра SO_2 отдувается воздухом и в виде 30% газа идет на произ-во H_2SO_4. Образовавшийся $(NH_4)_2SO_4$ применяется как удобрение. Содержание SO_2 в отходящих газах при этом методе очистки $\leqslant$ 0,08%. Весовые скорости газа и жидкости, отнесенные к единице сечения колонны, составляют соответственно 5000 и 12 000 *кг/м² час*. Аппаратура стальная, футерованная в некоторых местах Pb или кислотоупорной керамикой. Обсуждается химизм процесса поглощения и дается расчет т-р в абсорбционной зоне в зависимости от начального содержания SO_2 в газе. С. Крашенников

23709 П. Способ и аппаратура для получения газов, содержащих двуокись серы. Йохансен, Хетлер, Лампе, Вольф (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung schwefeldioxydhaltiger Gase. Johannsen Adolf, Hettler Fritz, Lampe Ferdinand, Wolf Herbert) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 941287, 5.04.56

Колчедан или другое серусодержащее сырье с частицами размером до 4 *мм* сжигают в псевдоожиженном слое огарка, находящегося в печи квадратного или круглого сечения, в стенки которой для отвода тепла р-ции вмонтированы трубки парового котла с принудительной циркуляцией (давление пара 20—50 *ат*); крышку печи можно легко поднимать в случае зашлакования или образования корки на слое. При большом диаметре печи теплообменные трубки могут быть установлены также внутри печи. Поверхность трубок защищают эрозионно- и теплостойким покрытием. Нагрузка на 1 *м²* поверхности слоя достигает 0,48 *т/час* колчедана. Т-ру поддерживают $\sim$ 1000°. Обжиговый газ содержит 15% SO_2, 1% O_2; огарок 0,94% S, из них 0,85% сульфатной. Теплоту обжигового газа можно использовать в котле-утилизаторе. Приведены схемы аппаратуры. Г. Рабинович

23710 П. Производство серной кислоты. Мерриам, Лобер (Manufacture of sulfuric acid. Merriam Henry F., Lauber Urban S.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Канад. пат. 511731, 12.04.55

Газ, полученный при сжигании содержащего S сырья, напр. H_2S, с т-рой $\geqslant$870°, охлаждают до т-ры $\leqslant$49°, причем конденсируется большая часть паров H_2O и образуется туман H_2SO_4. Затем газ сушат серной к-той и сжигают в нем дополнительно S-сырье, напр. S или H_2S, в кол-ве, достаточном для подогрева газа до т-ры контактирования; при этом туман H_2SO_4 испаряется и становится безвредным. Далее следует конверсия SO_2 и SO_3. Указанные операции проводят под некоторым давлением, применяя неосушенный воздух. Г. Рабинович

23711 П. Способ и приспособление для получения серы или ее соединений и других летучих веществ из шлаков доменных печей. Шёнбергер (Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Schwefel oder Schwefelverbindungen und anderen vergasbaren Stoffen aus Hochofenschlacke. Schönberger Fritz). Пат. ФРГ 933625, 13.10.55

В вертикальную колонну вводят расплавленный шлак, через который затем сопутствующим потоком или противотоком пропускают воздух (вместе с которым могут вводиться другие в-ва, реагирующие с составными частями шлака, напр., CO_2, H_2O, $CaCO_3$ и т. д.), в котором нет азота или присутствуют лишь следы его. Кислород подводят с таким расчетом, чтобы получить элементарные в-ва, соединения или смеси, не содержащие кислорода. Колонна закрыта сверху и снизу и снабжена отверстиями для подвода шлака, воздуха и вывода конечных продуктов и отработанного шлака. Б. Энглин

23712 П. Способ переработки руд, газоочистительных масс или контактных масс, содержащих элементарную серу. Йохансен, Данц, Пфанмюллер, Вольф (Verfahren zur Aufarbeitung von elementaren Schwefel enthaltenden Gesteinen oder Schwefel in elementarer Form enthaltenden Gasreinigungs- oder Katalysatormassen. Johannsen Adolf, Danz Willi, Pfannmüller Wilhelm, Wolf Herbert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.] Пат. ФРГ 938545, 2.02.56

Сырье с частицами размером до 10 *мм* (предпочтительно до 4 *мм*), содержащее элементарную S, обжигают в псевдоожиженном слое при 400—1000°, поддерживая в слое т-ру ниже т-ры размягчения обожженного материала. Сырье можно обжигать вместе с другим серусодержащим материалом, напр., с пиритом. При обжиге газоочистительной массы содержащиеся в ней соединения С при этом полностью сгорают в CO_2 (вследствие сильного каталитич. действия окиси Fe в псевдоожиженном слое). Способ пригоден также для регенерации катализаторов, отравленных отложениями S, так как позволяет сохранить активность катализатора ввиду возможности точного регулирования т-ры обжига. Нагрузка на 1 *м²* поверхности слоя составляет 200—500 *кг/час* S. Полученные газы содержат до 18,5% SO_2. Г. Рабинович

См. также: Автоматизации произ-ва H_2SO_4 контактным методом 25589. Температурная зависимость скорости окисления SO_2 на V-катализаторах 22438

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

23713. Промышленность связанного азота в капиталистических странах (Технико-экономический анализ тенденций развития и современного состояния). Иванов А. Ф., Хим. пром-сть, 1954, № 7, 58—63

23714. Новый источник водорода для синтеза аммиака.— (New hydrogen source for NH_3.—), Chem. Engng, 1956, **63**, № 6, 400—403 (англ.)

Приведена схема з-да Ketona Chemical's Co. в Бирмингеме, Алабама (США) производительностью 45 000 *т/год* NH_3. З-д (впервые в США) получает H_2 глубоким охлаждением коксового газа с промывкой жидким N_2 по способу Air Liquide и NH_3 под давл. 630 *ат* по способу Клода с циркуляцией газа через колонну синтеза. Г. Рабинович

23715. Учет роли загрязнений при проектировании заводов. Мейленд, Рид, Апдеграфф (How contaminants influence design. Mayland B. J., Reed Robert M., Updegraff Norman C.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 10, 125—128 (англ.)

На примере проектирования з-да синтетич. NH_3 показана необходимость удаления загрязнений из сырья, топлива, воздуха, воды, смазочного масла, а также необходимость полной очистки газа для синтеза; загрязнения могут усложнить процесс и в некоторых случаях сделать его экономически нерентабельным. Г. Рабинович

23716 Д. Изучение кинетики синтеза аммиака проточно-циркуляционным методом при высоких давлениях. Шишкова В. Н. Автореф. дисс. канд. хим. н., Гос. н.-и. и проект. ин-т азот. пром-сти, М., 1955

23717 П. Способ извлечения аммиака из разбавленных газовых смесей или водных растворов. Мунеката, Имамото, Михара (Method of recovering ammonia from dilute aqueous solutions or gases containing the same. Munekata Eiji, Imamoto Sadasuke, Mihara Kazuhiko) [Asahi Chemical Industry Co., Ltd]. Пат. США 2707670, 3.05.55

Водный р-р NH_3, напр. сточные воды произ-ва медноаммиачного шелка, или газы, содержащие NH_3, напр. продувочные газы произ-ва синтетич. NH_3, пропускают через слой катионообменной смолы, причем NH_3 адсорбируется. Для регенерации смолу обрабатывают р-ром, содержащим $NH_4H_2PO_4$ (I) (100 *г/л*) и немного $(NH_4)_2HPO_4$ (II) (30 *г/л*), причем I реагирует с адсорбированным NH_3 и получается р-р с бóльшим содержанием II. Этот р-р нагревают при атмосферном пониженном или повышенном давлении для разложения части II на I и NH_3 и отгонки последнего, который затем улавливается, а р-р, содержащий главным образом I, возвращается в цикл. Р-ры, содержащие связанный NH_3, напр. $(NH_4)_2SO_4$, пропускают через слой анионообменной смолы, причем получается р-р свободного NH_3, который обрабатывается, как указано выше; анионообменная смола регенерируется обработкой разб. водн. р-ром щелочи (5%-ным NaOH). Г. Рабинович

23718 П. Способ очистки двуокиси углерода, содержащей сероводород и другие примеси. Такада, Сасаки, Миямото, Аоаси (硫化水素その他の佐純成分を含有する炭酸ガスの精製法. 高田直道, 不々木和, 宮本憲一, 青麻昌二) [日東化學工業株式會社 Nitto Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha] Япон. пат. 8669, 28.12.54 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 14, 10356 (англ.)]

Загрязненную CO_2, содержащую CO_2 78—85%, $N_2 + 3H_2$ — смеси 25—15%, H_2S 800 *мг/м³* и органич. S 10—15 *мг/м³* (полученную при снижении давления воды до 6 *кг/см²* после очистки газа для синтеза NH_3 от CO_2) пропускают при 10° через абсорбционную башню, орошаемую р-ром, содержащим (в *кг/м³*): NH_3 30, NH_4NO_3 300, до тех пор пока в р-ре соотношения $NH_3 : CO_2 < 1{,}36$. Затем р-р нагревают для выделения CO_2 и возвращают в цикл. Г. Рабинович

23719 П. Способ получения безводных солей гидразина. Фелгер (Method for producing anhydrous hydrazine salts. Felger James N.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2716052, 23.08.55

Водный р-р N_2H_4 (I), предпочтительно гидрат I, и конц. неорганич. к-ту (напр., 50—90%-ную H_2SO_4) подают порознь вниз высокого вертикального трубчатого аппарата с устройством для подвода или отвода тепла, причем получается соль I; за счет тепла р-ции H_2O быстро испаряется, ввиду чего предупреждается гидролиз или разложение соли. Реакционная смесь поднимается в аппарате в виде расплавленной пленки и поступает в резервуар для отделения расплавленной безводн. соли (II) $[(N_2H_4)_2 \cdot H_2SO_4]$ от водяного пара; резервуар соединен через циклон с барометрич. конденсатором. Для регулирования т-ры в аппарате можно возвращать в него часть II. pH реакционной смеси регулируется автоматически для предупреждения образования менее растворимой соли $(N_2H_4 \cdot H_2SO_4)$. Г. Рабинович

23720 П. Производство гидразингидробромида. Фелгер (Manufacture of hydrazine hydrobromide. Felger James N.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2708153, 10.05.55

Циклический процесс проводят в 2 ступени: 1) в абсорбционной башне с колпачковыми тарелками поглощают Br_2 и NH_3 циркулирующим водн. р-ром NH_4Br, причем происходит р-ция $8NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6NH_4Br$; т-ру поддерживают в пределе 60—70°; верх башни орошают водой для улавливания NH_3 и Br_2 из отходящего N_2; 2) часть р-ра NH_4Br (конц-ия $\sim$ 40%) и N_2H_4 (безводн., 95%-ный или, предпочтительно, гидрат) подают в реактор, поддерживая т-ру $< 50°$, причем образуются N_2H_5Br и NH_3; часть р-ра из реактора циркулирует через подогреватель и вакуум-концентратор; повышая т-ру $> 100°$ при давл. 0,2—0,35 *ати*, NH_3 отгоняют в абсорбционную башню. Р-р N_2H_5Br получается $\sim$ 70%-ный; его можно выпарить в вакууме и превратить безводн. плавленый продукт в чешуйки. Г. Рабинович

См. также: Удаление NO из коксовых газов 24177. Синтез-газ из угля, нефти и углеводородов для получения NH_3 24196. Св-ва NH_3 25623. Термическое разложение NH_4NO_3 22312. Синтез гидроксиламина 22607

СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

23721. Производство соли и соды из озера Магади.— (Salt and soda production at Magadi Lake.—), Industr. Chemist, 1955, **31**, № 370, 547—551 (англ.)

Из озера Магади (Кения) при помощи ковшевого экскаватора (типа землечерпалки) добывается трона $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, содержащая NaCl и $\sim$ 2% труднорастворимого NaF, остающегося большей частью в продукте (соде). Трону измельчают и подают в виде пульпы насосом на берег, где пропускают через сито, промывают для удаления NaCl и ила и после стекания воды прокаливают во вращающихся барабанах с нефтегазовой топкой для получения соды. NaCl добывают из рассолов лагун в бассейнах попеременным нагреванием и охлаждением: днем выпадает $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, а ночью на поверхности образуется корка NaCl. Г. Рабинович

23722. К вопросу о роли карбамата в процессе карбонизации аммиачно-соляного раствора. Долганова З. В., Легенченко И. П., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 7, 961—971

Показано, что накопление карбонатов в процессе карбонизации аммиачно-соляного р-ра является след-

ствием разложения карбаматов. Разложение карбаматов при постоянном парц. давлении CO_2, хорошо развитой поверхности и интенсивном перемешивании идет по первому порядку. Гидролиз карбамата идет в значительной степени на поверхности раздела фаз. Процесс поглощения CO_2 из газовой фазы идет в поверхностном слое как за счет связывания активных молекул CO_2 аммиаком, еще не вступившим в р-цию, так и NH_3, образующимся в процессе гидролиза карбамата. При этом связывание CO_2 по 2-му пути идет более легко, чем по 1-му. Библ. 11 назв. В. Борисова

23723 К. Получение соды методом выпаривания. Русмали-Зейн (Membuat soda dari garam. 1 Roesmali Zein. Djakarta, Balai Pustaka, 1953, 96 hal., 5.20 гр.) (индонез.)

См. также: Контроль процесса карбонизации в осадительных колоннах 25583

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

23724. О переработке морской воды в условиях холодного климата. Ахумов Е. И., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 4, 569—577

Морская вода (МВ) служит источником для получения хлоридов и сульфатов Na и Mg. В условиях холодного климата, где солнечное испарение МВ и соляных р-ров неэффективно из-за небольшого числа солнечных дней в году и низкой т-ры, используют холод в течение продолжительного зимнего периода для укрепления МВ вымораживанием с целью получения рассолов, пригодных для галургич. произ-ва. Схема переработки МВ включает частичное и полное вымораживание льда из МВ, испарение МВ и ее концентратов при 100° и охлаждение промежуточных маточников при —10°. Приведены расчеты, связанные с реализацией данной схемы. Библ. 6 назв. И. Зимаков

23725. Тринатрийфосфат. Виджаярагхаван (Trisodium phosphate. Vijayaraghavan M. D.), Altech, 1955, **5**, 36—40 (англ.)

На з-де редких земель Na_3PO_4 (**I**) получают в качестве побочного продукта кристаллизацией из р-ра, содержащего до 100 *г/л* NaOH. Продукт содержит 2—3% NaOH, по-видимому, в виде комплекса с **I**, так как NaOH не может быть удален промывкой или карбонизацией. Указаны области применения I. Е. Бруцкус

23726. Карбонизация водной суспензии, содержащей окись магния. XII. Об электропроводности водной суспензии, содержащей окись магния, во время карбонизации. Хоригути (Carbonation of aqueous suspension containing magnesia compound. (XII). On the electric conductivity of aqueous suspension containing magnesium oxide during carbonation. Horiguchi Yoshikazu), J. Scient. Res. Inst., 1954, **48**, March, 21—26 (англ.)

Изменения кон-ии Mg и состава твердой фазы в процессе карбонизации водн. суспензии MgO исследовались методами кондуктометрии, хим. анализа и под микроскопом. При пропускании CO_2 электропроводность (Э) р-ра $MgHCO_3$ с диспергированными пузырьками CO_2 и суспендированными частицами MgO растет, далее, по мере кристализации из р-ра гидрата $MgCO_3$ (I), рост Э замедляется, а затем Э начинает уменьшаться (сразу, если отношение $MgO:H_2O$ мало, или через несколько минут, если это отношение велико). Из отклонения кривой Э от концентрационной кривой при карбонизации больших кол-в MgO сделан вывод, что временное уменьшение конц-ии Mg ниже растворимости I связано с превращением еще нерастворившейся MgO в I во время фильтрования суспензии или проведения хим. анализа. Приведены хорошо совпадающие кривые уд. Э — кон-ия для р-ров $MgHCO_3$, полученных карбонизацией MgO и $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Часть XI см. РЖХим, 1957, 12339. В. Шацкий

23727. Получение кальция особой чистоты. Акерман, Орман (Herstellung von Kalzium mit einem Sonderreinheitsgrad. Akerman K., Orman M.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1956, **15**, № 1-2, 179—189 (нем.; рез. русс., англ., франц.)

Описаны лабор. исследования по получению очень чистого металлич. Ca восстановлением польского кальцита порошком в муфельной печи по р-ции: $4CaO + 2Al = Al_2O_3 \cdot CaO + 3Ca - 60\,660$ *кал*. Продукт р-ции (металлич. Ca) очищался от повышенного содержания примесей Li повторной дистилляцией. Определены оптимальные условия получения Ca требуемой чистоты. Содержание примесей в готовом продукте (в вес.%) не превышает: сумма Fe, Si, Mn, Al $3 \cdot 10^{-2}$, B $5 \cdot 10^{-5}$, Li $6 \cdot 10^{-4}$, Cd $1 \cdot 10^{-5}$. В. Семенова

23728. Исследования в области производства карбида кальция. Найду (Studies on calcium carbide manufacture. Naidu D. S.), J. and Proc. Inst. Chemists (India), 1956, **28**, № 2, 157—188 (англ.)

Рассмотрены наиболее экономичные условия получения максимально чистого CaC_2, связанные с наименьшими потерями материалов и миним. расходом электроэнергии. Подробно рассматриваются р-ции, протекающие в электропечах, и режим, облегчающий разгрузку готового CaC_2. Практич. расход электроэнергии на 1 *т* CaC_2 оценивается в 4000—4500 *квт-ч*. Сравниваются различные типы карбидных печей; подробно описана наиболее современная печь и технология получения CaC_2. В Индии ежегодно потребляется $\sim$ 7500 *т* CaC_2; собственное произ-во вскоре составит $\sim$ 1200 *т* в год. Ввиду отсутствия в Индии запасов чистых аморфных известняков и низкофосфористых, малозольных коксующихся углей не удается производить карбид более чистый, чем 75—80%-ный, причем ацетилен, полученный из него (270—285 *л* с 1 *кг*), содержит $>$ 0,06 об. % PH_3. Высокая конц-ия P зависит от добавок древесного угля и нефтяного кокса, вводимых с целью повышения уд. сопротивления и снижения содержания золы. Влага, SiO_2, Fe_2O_3, металлич. Fe, Al_2O_3, MgO, P и S являются основными примесями, загрязняющими сырье; изучалось их поведение в процессе карбидизации и влияние на качество готового продукта. Приводятся сведения о физ. и хим. свойствах CaC_2, истории и способах его получения, областях применения. Библ. 6 назв. Л. Херсонская

23729. Опыт производства карбида кальция на сахарном заводе. Рожченко А. Я., Невировский А. Я., Дементьев В. Т., Сахарная пром-сть, 1956, № 5, 49—52

Исходными материалами для получения CaC_2 служат кокс и обожженная известь, которая должна содержать $\geqslant$ 96% CaO, $\leqslant$8—10% золы, $\leqslant$ 2% летучих в-в и $\leqslant$3—5% влаги. Для получения CaC_2 хорошего качества употребляют шихту из 54% извести и 46% кокса. Начальная т-ра образования CaC_2 находится в пределах 1600—1700°. Полученный CaC_2 дает 250—280 *л* C_2H_2 при 20° и 760 *мм* рт. ст. на 1 *кг* продукта. В. Борисова

23730. Исследование жидкой, газообразной и твердых фаз карбидной печи. Юманова Л. В., Микулинский А. С., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1954, вып. 2, 121—146

Исследовано распределение материалов в карбидной печи (КП); даны некоторые соображения по состоянию КП во время ее работы и определен состав стенок тигля КП, образованных нисходящим слоем шихты. Исследованы т-ры, давление и состав паров по высоте КП. Определена запыленность горновых газов и состав пыли в зависимости от приложенного напряжения в условиях, исключающих влияние фильтрующего слоя шихты. Исследован состав и нарастание кол-ва жидкой фазы по времени плавки; показано, что к концу продолжительной плавки изменение этих величин практически прекращается. Библ. 32 назв.

В. Борисова

23731. Экспресс-контроль процесса хлорирования известкового молока. Беркович М. Т., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 4, 423—425

Разработан экспрессный метод определения активного хлора (АХ) и свободной щелочи (СЩ) в процессе хлорирования суспензии $Ca(OH)_2$. 1—3 *г* хлорированной массы (ХМ) помещают в реактор и разлагают 15 *мл* 5%-ного р-ра N_2H_4HCl; измеряют объем выделившегося N_2. Постоянство в показаниях достигается в первую минуту после выделения N_2; АХ рассчитывают по ф-ле: % $A = (2a-q)/10m$, где a — объем N_2, q — вес 1 *мл* Cl_2 в условиях опыта, m — навеска образца ХМ. Данный метод анализа точнее метода с H_2O_2. Для определения СЩ разбавляют 3—4 *г* ХМ 20-кратным кол-вом воды, добавляют 0,5 *мл* 1%-ного р-ра фенолфталеина (Ф) и взбалтывают. Опыт проводят при постоянной т-ре (напр., 20°). По времени обесцвечивания Ф и заранее построенным графикам зависимости времени обесцвечивания Ф от содержания АХ и от отношения $Ca(OH)_2$: АХ рассчитывают содержание щелочи в образце ХМ.

В. Шацкий

23732. Данные по растворимости окиси алюминия в восстановительных системах. Генри, Лафки (Solubility data for aluminum reduction systems. Henry Jack L., Lafky W. M.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 1, 126—128 (англ.)

Приведены результаты определения растворимости Al_2O_3 (I) при 975 и 1000° в чистом криолите (II) и с добавками (в вес. %): CaF_2 5, 10, 15, NaCl 5, 10, 15 и 20, а также в тройных системах состава (в вес.%) : **II** 88, CaF_2 8 и NaCl 4; **II** 92, CaF_2 5 и NaCl 3; **II** 88, CaF_2 5 и NaCl 7. В расплав, находящийся в графитовом тигле емк. 300 *г* **II**, вносили предварительно нагретую **I**, затем перемешивали несколько секунд. В графитовый цилиндр отбирались образцы из осветленного расплава через 2, 5, 10, 20 и 40 мин. после добавки **I**. Найдено, что после 20 мин. конц-ия **I** изменяется незначительно. Затвердевшие образцы измельчали до 100 меш, кипятили 10 мин. в 13%-ном р-ре $AlCl_3$, свободную **I** фильтровали, промывали, прокаливали и взвешивали. Точность определения (± 0,025%) лежит в пределах 0—12% **I**. Наибольшие кол-ва **I**, растворяющегося в чистом **II**: 10,7 вес. % при 975° и 12,0 вес. % при 1000°. Добавки CaF_2 уменьшают растворимость **I** в **II** сильнее, чем NaCl, последняя, вероятно, действует как простой разбавитель. Большая часть **I** растворяется за 5 мин. При внесении **I** в расплав наблюдалось резкое понижение т-ры ∼ на 20°. Т-ра контролировалась несколькими хромель-алюмелевыми термопарами, сменяемыми в процессе опыта из-за сильной коррозии.

В. Шацкий

23733. К вопросу об извлечении окиси алюминия из глин соляной кислотой. Ожерельев Д. И., Тр. хим.-технол. фак. Донецк. индустр. ин-т, 1956, вып. 1, 87—95

Из высокожелезистых глин можно удалить 70% Fe обработкой их 15%-ной HCl в течение 30 мин. при 100°. Оптимальные условия для извлечения Al_2O_3 из глин следующие: предварительный обжиг глины при 800° в течение 2—3 час. и обработка ее 15—20%-ной к-той 1—1,5 час. при 100°. При этих условиях можно извлекать 95% Al_2O_3. Библ. 5 назв.

В. Борисова

23734. Влияние сернистого натрия на процесс разложения алюминатных растворов. Вольф Ф. Ф., Рязанцева О. Ф., Кузнецов С. И., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 3, 319—322

Примеси Na_2S, образующегося в процессе выщелачивания бокситов, снижают степень разложения алюминатных р-ров. Причиной этого является в основном повышение стойкости алюминатных р-ров за счет образования NaOH при гидролизе Na_2S. Получаемая $Al(OH)_3$ при этом содержит 0,8—0,3% S даже при 3-кратной промывке.

В. Борисова

23735. Методика расчетов по технологии карналлита. Вильнянский Я. Е., Банных З. С., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1954, вып. 2, 206—246

Рассмотрены основные операции технологич. схемы получения искусств. карналлита. В ряде расчетов показана методика использования диаграммы растворимости для выбора оптимальных условий осуществления той или иной операции (определение колич. величин, характеризующих фазовый и хим. состав материальных потоков, участвующих в процессе). При наличии диаграммы время, нужное для выполнения любого подобного расчета, измеряется минутами. В качестве пространственной координатной системы выбран тетраэдр, так как он обладает свойством барицентричности, позволяющим пользоваться графич. методами, применяемыми при решении задач статики.

К. Карчевская

23736. Сырье для окиси титана. Косаки (酸化チタンの原料と品種．小崎吉夫)，窯業協會誌, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 693, 151—156 (япон.)

23737. Влияние примесей (пустой породы) хромитовой руды на процесс окислительной прокалки шихт хромпикового производства. Авербух Т. Д., Серебренникова М. А., Маслова Н. Д., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 4, 498—505

Добавки окисей Al, Fe и Si в шихту не влияют на степень окисления Cr_2O_3, если только CaO достаточно для нейтр-ции кислотных окислов. Нерудная часть хромитовой руды не оказывает существенного влияния на кинетику прокалки. Мнением о вредности влияния указанных примесей в процессе прокалки хромитовых шихт ошибочно — правильно рассчитанная шихта, содержащая достаточное кол-во CaO для связывания кислотных окислов, может давать хорошие результаты окисления Cr_2O_3 при любом практически возможном содержании примесей. Библ. 7 назв.

В. Борисова

23738. Производственный опыт переработки ванадия на глиноземных заводах. Богарди (Timföld gyári vanádiumfeldolgozóüzem gyártási tapasztalatai, különös tekintettel a nagytisztaságú V_2O_5-előállítás problemáira. Bogárdi Endre), Kohász. lapok, 1954, **9**, № 6, 261—266 (венг.)

23739. Химическая обработка расплавленных металлов. Аттерсон (Chemical treatment of molten metals. Atterton D. V.), Australas. Engr, 1956, **48**, June, 64—72 (англ.)

Обзор. Новейшие хим. методы обработки расплавленных металлов (не содержащих железа) в целях очищения последних от примесей, удаления растворенных и химически связанных газов и повышения качества зерен, а также физ. и хим. теории, лежащие в основе этих методов. Библ. 43 назв.

Д. Трифонов

23740 П. Получение концентрированной щелочи при помощи анионообменной смолы. Секино (Con-

centrated caustic alkali by use of an anion-exchange resin. Sekino Masaichi) [Asahi Glass Co.]. Япон. пат. 6617, 23,12.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 13180 (англ.)]

8 стеклянных колонок, содержащих каждая по 420 *мл* анионообменной смолы «амберлит IRA-410» (в Cl-форме), соединены последовательно. Каждая из колонок снабжена байпасом, содержащим твердую NaCl (I). Смола регенерируется насыщ. р-ром $Ca(OH)_2$ (по 15 *л* на колонку). 1-я колонка обрабатывается 300 *мл* насыщ. р-ра I, затем 600 *мл* H_2O (скорость 1 *л/час*). Первые 250 *мл* элюэнта из 1-й колонки поступают непосредственно во 2-ю колонку, последующие 350 *мл* поступают в нее, предварительно проходя через байпас с I. В последующих колонках процесс повторяется вплоть до 8-й колонки, из которой получают 60 *мл* 5 н. NaOH с незначительным содержанием I. Первая половина элюэнта из 8-й колонки рециклизируется и идет на регенерацию 1-й колонки, вторая половина его пропускается через I и затем через 1-ю колонку с получением 60 *мл* 5 н. NaOH.

О. Альтшулер

23741 П. Получение гидрата метабората натрия и различных содержащих его составов. Сиберт (Préparation du métaborate de sodium hydraté et de diverses compositions contenant ce corps. Seibert Frank Jacob) [Chipman Chemical Co., Inc.]. Франц. пат. 1108789, 17.01.56

Смешивают $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ (I) и NaOH в соотношении 1 моль I на 2 моля NaOH. Кроме того, прибавляют столько H_2O, чтобы вместе с кристаллизационной водой из I получалось соединение $Na_2B_2O_4$ с 4—8 молекулами H_2O. Для приготовления хлорновато- метаборатной смеси к первоначально взятым продуктам в начале замешивания прибавляют $NaClO_3$ в таком кол-ве, чтобы содержание $NaClO_3$ в смеси составляло 25—60%.

Ю. Михайленко

23742 П. Очистка растворов сульфитов щелочных металов. Аллен (Purification of alkali metal sulfite liquors. Allen Walter S.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2719075, 27.09.55

К р-ру сульфита щел. металла (Na_2SO_3), содержащему $CaSO_3$ и другие примеси, образующие муть, добавляют $\leqslant 0,04\%$ (0,004—0,008%) Cu от веса р-ра в виде растворимой в воде соли ($CuSO_4$) и щелочь до pH $\geqslant 7$(8,6—9,8), а затем обрабатывают р-р сульфидом, растворимым в воде, напр. Na_2S, в кол-ве, миним. эквивалентном содержанию примесей и добавленной соли Cu, причем вместе с CuS осаждаются, а затем отделяются все примеси.

Г. Рабинович

23743 П. Аппарат для смешивания растворов гипохлорита. Карр (Apparatus for mixing hypochlorite solutions. Carr Ralph L.), [Mathieson Chemical Corp.]. Канад. пат. 518066, 1.11.55

Аппарат состоит из вертикального цилиндрич. сосуда для перемешивания р-ров, барботера, выполненного в виде перфорированной трубы с наконечником и служащего для подачи в сосуд перемешиваемых р-ров, и трубопровода для отбора полученного р-ра. Барботер смонтирован у дна сосуда и заканчивается у центра последнего. Оси отверстий, расположенных только в нижней части трубы, направлены к дну сосуда, благодаря чему при выходе перемешиваемых р-ров достигается интенсивная турбулизация.

В. Реутский

23744 П. Способ получения высокопроцентного пербората калия. Бретшнейдер (Verfahren zur Herstellung von hochprozentigem Kaliumperborat. Bretschneider Günther) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 940348, 15.03.56

Для получения $K_2(B_2O_6 \cdot 2H_2O_2)$ (I) р-р KBO_2 (II) обрабатывают при 10—30° конц. H_2O_2 (мол. соотношение II : H_2O_2 = 1 : 2) при сохранении избытка H_2O_2 во время смешивания р-ров. Образование мелкого хорошо фильтрующегося осадка I (а не вязкой массы) происходит при поддержании в течение всего процесса pH реакционной смеси < 9. С этой целью употребляют II, содержащий 1—4 мол. % борной к-ты. Осадок отделяют центрифугированием без промывания. Устойчивость готового продукта при хранении повышается добавлением к нему или исходным в-вам стабилизаторов — $MgSiO_3$, $Na_4P_2O_7$ и особенно тонкоизмельченной кремневой к-ты, полученной в виде аэрогеля при термич. разложении соединений Si. Пример. 96%-ный KOH (9,8 моля) и 99,5%-ную борную к-ту (10 молей) растворяют в 450 *мл* воды. Охлажд. р-р II в течение 2 час. прибавляют по каплям при 15—20° и перемешивании к 20 молям H_2O_2 (30—40 об.%), стабилизированной р-ром $MgSiO_3$. pH среды ≃ 8; при этом осаждается основное кол-во I. Остаток I выделяют из р-ра при медленном охлаждении с перемешиванием (т-ра < 0°). По достижении конц-ии р-ра по активному O < 0,01 *г/мл* (приблизительно через 15 час.) осадок центрифугируют или фильтруют на нутче без промывания. Продукт высушивают в вакууме при 40—50° с образованием пылеобразного порошка. Выход I 95% (по активному O), 96,5% (по B), 97,5% (по K). Продукт термостоек и устойчив при хранении.

М. Александрова

23745 П. Метод получения различных сортов окиси магния из шлама, содержащего гидроокись магния. Робертсон, Майлс, Линтон (Method of producing magnesia products from magnesium hydroxide sludge. Robertson James Allen, Miles Charles Burke, Linton Donald Crouch [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2703273, 1.03.55

Предлагается способ получения MgO разных сортов, состоящий в том, что шлам, содержащий $Mg(OH)_2$ (полученный действием CaO на водн. р-р галогенида Mg) делят на 2 фракции: тонкую, содержащую от 60 до 70% исходного $Mg(OH)_2$ и CaO на 30% и SiO_2 на 20% меньше, чем в исходном шламе, и грубую, содержащую 30—40% исходного $Mg(OH)_2$ и CaO по крайней мере на 40% и SiO_2 — на 30% больше, чем в исходном шламе. Обе фракции прокаливают отдельно и получают два сорта MgO, каждый из которых отличается по качеству от MgO, получаемой при прокаливании неразделенного на фракции шлама $Mg(OH)_2$.

М. Гольдштейн

23746 П. Способ получения карбида бора Грей (Procédé de production de carbure de bore. Gray E. G.). Франц. пат. 1060525, 2.02.43 [Chimica, 1954, 30, № 10, 339 (итал.)]

Смесь угля и прокаленной H_3BO_3 или бората нагревают с Mg, Mg-сплавом или другим в-вом, восстанавливающим борную к-ту и ее соли. Окислы, образовавшиеся при восстановлении, удаляют выщелачиванием при т-ре ниже т-ры плавления карбида. Величина частиц карбида пропорциональна т-ре р-ции.

З. Бобырь

23747 П. Способ производства окиси алюминия. Уэнделл, Энгелсон (Process of making aluminium oxide. Wendell Charles B., Jr, Engelson George E.) [Godfrey L. Cabot, Ins.]. Канад пат. 517324, 11.10.55

Футерованный огнеупором контейнер наполняют расплавленным Al, который с поверхности покрывается пленкой Al_2O_3. Затем т-ру в контейнере резко поднимают, направляя в него интенсивное пламя (с O_2-дутьем). Массу разогревают таким образом до белого каления, при котором происходит растрескивание поверхностной пленки Al_2O_3 и заполнение свободной

поверхности расплавленным Al. После этого внешний разогрев прекращают и, подавая в реакционную зону O_2-дутье, начинают сожжение Al. Выделяющееся при горении тепло расходуется на расплавление и нагрев новых порций металлич. Al, которые непрерывно добавляют в контейнер. Скорость подачи металла регулируют таким образом, чтобы обеспечить непрерывное горение, но не загасить пламя. Предложенный способ гарантирует получение мелкозернистой пигментной Al_2O_3 и одновременно, по окружности контейнера, кратера из твердого огнеупорного глинозема.

Л. Херсонская

23748 П. Процессы получения фтористого алюминия (Process for the manufacture of aluminium fluoride) [Grace and Co.]. Англ. пат. 735156, 17.08.55

AlF_3 получают взаимодействием боксита или $Al(OH)_3$ с HF или H_2SiF_6 (или их смесью) в стехиометрич. или меньшем соотношении при 38÷88°. Через 10—300 мин. при достижении максим. конц-ии AlF_3 (а также минимальной растворимости кремнезема) его р-р удаляется.

Н. Ширяева

23749 П. Метод выщелачивания кремнистого железа для получения чистого кремния. Эрне (Sätt vid urlakning av kiseljärn för erhallande av ren kisel. Örne N.). Швед. пат. 150080, 24.05.55

При обработке кремнистого железа горячей к-той в сосуде с электронагревателем получают чистый Si.

Я. Лапин

23750 П. Способ получения окиси титана. Андрё (Procédé de préparation d'oxyde de titane. Andreu P.). Франц. пат. 1095478 (Aj), 3.06.55 [Chimie et Industrie, 1956, 75, № 6, 1327—1328 (франц)]

Руду нагревают при 700—1000° вместе с Na_2CO_3, затем размалывают плав и обрабатывают р-ром H_2SO_4 (уд. в. 1,0907÷1,1608), далее фильтруют и р-р гидролизуют в автоклаве (давл. 1÷2 *ати*), нагревая его до т-ры ниже т-ры кипения. Осадок TiO_2 отфильтровывают и промывают.

Ю. Михайленко

23751 П. Флоккуляция золя с помощью сырой двуокиси титана для выделения соляной кислоты. Огорд (Flocculation of sol by raw titanium dioxide to separate out hydrochloric acid. Aagaard Leif) [National Lead Co.]. Пат. США 2723186, 8.11.55

Золь (З), коагулят которого является протомором рутильной формы TiO_2, получают обработкой NaOH суспензии H_2TiO_2. Промытый титанат Na нейтрализуют HCl (к-та), вновь промывают и пептизируют HCl к-та). Получающийся З окклюдирует значительные кол-ва к-ты. Этот З, содержащий 100 вес. ч. TiO_2, прибавляют к 700 вес. ч. H_2TiO_2. Выделившийся коагулят, свободный от HCl, смешивают с H_2TiO_2 и прокаливают при т-ре, необходимой для получения рутила. Фильтрат после отделения коагулята, представляющий собой р-р HCl, возвращается в цикл и после смешения с конц. HCl применяется для получения новых порций З.

Л. Херсонская

23752 П. Получение твердого раствора карбида титана в моноокиси титана. Стейнберг, Уэйнер (Production d'une solution solide mutuelle de carbure de titane et de monoxyde de titane. Steinberg Morris Albert, Wainer Eugen [Orizons Titanium Corp.]. Франц. пат. 1108863, 18.01.56

Смешивают в эквимолекулярных кол-вах TiO (способ получения TiO описан во франц. пат. 1051561, 1049126; и пат. США 2681849) с размером зерен < 44 и чистый С (ламповая сажа, нефтяной кокс, прокаленные в инертной атмосфере при 1370°). Смесь прокаливают в вакуумной печи при 1500—1800° и давл. 0,1 *мм* рт. ст., откачивая получающийся CO до прекращения его выделения. Полученный продукт нагревают до т-ры ⩾ 1800° до его плавления и затем охлаждают. Продукт содержит 2 атома Ti на 1 атом O и 1 атом C.

Ю. Махайленко

23753 П. Способ получения чистых свинецсодержащих промежуточных или готовых продуктов из неочищенной хлорокиси свинца или карбоната свинца. Линке, Детеринг (Verfahren zur Herstellung von reinen, bleihaltigen Zwischen-oder Fertigprodukten aus unreinem Bleioxychlorid oder Bleicarbonat. Linke Paul, Detering Heinz) [Th. Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 940291, 15.03.56

Способ отличается тем, что неочищ. сырую хлорокись Pb или карбонат Pb (полученные из загрязненного сульфата Pb при переработке низкопроцентных свинцовых руд) обрабатывают H_2SO_4 или H_2SO_4 и HCl (к-та) взятых в кол-ве, необходимом для осаждения смеси $PbSO_4$ и $PbCl_2$ и перевода примесей в р-р в виде нейтр. солей. Кол-во HCl (к-та) должно быть достаточным для перевода $CaSO_4$ в $CaCl_2$. Из очищ. осадка $PbSO_4$ и $PbCl_2$ получают известным способом $PbCO_3$, PbO, Pb_3O_4, $PbCrO_4$, $Pb(CN)_2$ или смесь Pb_3O и $BaSO_4$. Пример. Суспензию 150 вес. ч. неочищ. хлорокиси Pb (содержащей PbO и окислы других металлов в соотношении 100 : 3,72) в 500 ч. воды прибавляют при перемешивании к 36,1 ч. конц. H_2SO_4 (3 часа); получают 160 ч. смеси сульфата и хлорида Pb, содержащей ~0,45% окислов др. металлов. Из 150 ч. смеси $PbSO_4$ и $PbCl_2$ обработкой р-ра 54 ч. Na_2CO_3 в 400 ч. воды при перемешивании (2 часа) выделяют $PbCO_3$, который под действием воздуха при 480° (6 час.) переходит в сурик; выход 116 ч., содержание примесей < 1%, насыпной вес 1,11 *г/см³*.

М. Александрова

23754 П. Способ и аппаратура для получения цианистоводородной кислоты (Procédé de fabrication de l'acide cyanhydrique et appareil pour la mise en oeuvre de ce procédé) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1095389 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 6, 1336 (франц.)]

Азот фиксируют на карбонатах щел. или щел.-зем. металлов в присутствии углерода согласно р-циям: 1) $M_2CO_3 + 4C + N_2 \rightarrow 2MCN + 3CO$; 2) $2MCN + CO_2 + H_2O \rightarrow 2HCN + M_2CO_3$; 3) $3CO \rightarrow 1{,}5C + 1{,}5CO_2$, где M — 1 атом щел. металла и 1/2 атома щел.-зем. металла. К реакционной массе прибавляют адсорбирующий агент в достаточном кол-ве, чтобы адсорбировать те соли, которые способны плавиться в ходе р-ции. Смесь загружают в печь, в которой можно установить соответствующую т-ру. В печь вводят только те газы, которые могут участвовать в р-ции (N_2, CO, CO_2, пары H_2O).

Ю. Михайленко

23755 П. Обогащение фосфатных руд. Хаустон, Бреттит (Concentration of phosphate minerals. Houston Wesley M., Breathitt Harvie W., Jr) [Minerals & Chemicals Corp. of America]. Пат. США 2706558, 19.04.55 (англ.)

Обогащение осуществляется пенной флотацией (Ф), при этом пульпа разделяется на два потока. Продукт основной Ф 1-го потока, проводимой в присутствии реагентов с отрицательными ионами, подвергается вторичной Ф, хвосты которой смешиваются с остальной пульпой и образуют 2-й поток, подвергаясь Ф в присутствии отрицательных ионов. Пенный продукт этой Ф обрабатывают к-той для удаления отрицательных ионов, промывают водой и подвергают вторичной Ф в присутствии реагентов с положительными ионами. Пенный продукт этой Ф (кремнистая пустая порода) идет в хвосты, а нефлотируемый остаток, богатый P_2O_5, смешиваясь с пенным продуктом вторичной Ф 1-го потока, образует готовый концентрат. Приведена схема процесса.

Р. Франкфурт

23756 П. Аппарат для абсорбции и способ получения хлористоводородной кислоты. Норман (Appareil

d'absorption et procédé pour la fabrication de l'acide chlorhydrique Norman William S.) [C. D. Patents Ltd]. Франц. пат. 1074034, 30.09.54 [Chemie et industrie, 1955, 73, № 4, 756 (франц.)]

HCl (газ) подают снизу в насадочную абсорбционную башню, сверху подают воду или разб. HCl (к-та), стекающую навстречу газу. Образующуюся HCl (к-та) всю или часть ее отводят из промежуточной точки или зоны в сборник, из которого ее возвращают в башню на орошение в зоне несколько ниже предыдущей. Продукционную HCl (к-та) отводят снизу башни.

Г. Рабинович

23757 П. Выделение драгоценного металла из мышьяковистых руд и концентратов (Recovery of precious metal content in arsenic-bearing ores and concentrates thereof) [Chemical Construction Corp.]. Англ. пат. 728135, 13.04.55

Для извлечения драгоценных металлов (ДМ) из руд и концентратов, содержащих As, готовят водн. пульпу руды с содержанием $H_2SO_4 < 10\%$, но с $pH < 4{,}5$. Затем пульпу окисляют O_2, воздухом или воздухом, обогащенным O_2, при т-ре 121—350° под давлением (превышающим давление пара р-ра) до полного прекращения р-ции, после чего массу охлаждают. Перед или после охлаждения р-ра добавляют соединение щел.-зем. металла (I) (известняк, доломит и т. п.); при этом As и эквивалентное ему кол-во Fe осаждаются, осадок отделяется, промывается водой и обрабатывается р-ром щел. цианида для растворения ДМ. I или Fe (напр., в форме сульфида) можно прибавить к начальной пульпе или (во избежание увеличения объема осадка, обрабатываемого цианидом) добавлять их после предварительного отделения содержащего ДМ твердого осадка (после процесса окисления). Растворимые в к-те металлы остаются при этом в р-ре и могут быть выделены после отделения твердого остатка.

В. Шацкий

23758 П. Способ получения хлористого железа. Брейс (Process for the preparation of ferrous chloride. Brace Neal Orin) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2719074, 27.09.55

Смесь безводн. $FeCl_3$ (I) с C_6H_5Cl (II), с таким избытком II, чтобы полученная пульпа легко перемешивалась (мол. соотношение $II : I \geqslant 2 : 1$), нагревают 2—3 часа с обратным холодильником при 120—140° (130—140°) до прекращения выделения HCl, охлаждают и отфильтровывают кристаллы безводн. $FeCl_2$. При желании кристаллы можно промыть органич. р-рителем (C_6H_6) и сушить в вакууме при 50°. Выход 98,8%. В качестве побочного продукта получается $n = C_6H_4Cl_2$.

Г. Рабинович

23759 П. Метод разделения металлов платиновой группы при помощи катионообменных смол. Стивенсон, Франк, Борг, Нервик (Method of separating certain platinum group metals with cation exchange resins. Stevenson Peter C, Franke Antoine A., Borg Richard J., Nervik Walter E.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy commission]. Пат. США 2714555, 2.03.55

Для разделения смеси Pt, Pd, Rh и Ir пропускают водн., не содержащий галогенов, р-р солей этих металов через подходящий катионообменник, затем вымывают из него водой Pt-фракцию, которая состоит из вытекающего р-ра и промывной воды; далее вымывают из смолы последовательно Pd посредством 0,05—0,5 *M* HCl, Rh 2 *M* HCl, Ir 4—6 *M* HCl.

В. Шацкий

См. также: Св-ва и получение UF_6 22608

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

23760 П. Люминесцирующие силикаты. Гудинг, Мак-Киг (Luminescent silicates. Gooding Pamela Elfrida, McKeag Alfred Hamilton). Пат. США 2736711, 28.02.56

Для корректировки излучения ртутных ламп высокого давления в красной части спектра предлагается применять люминесцирующие силикаты Ba, Sr и Li, активированные Ce и Mn. Люминофоры получаются при прокаливани карбонатов Ba и Sr, карбоната или нитрата Li, SiO_2, окиси или нитрата Ce и хлорида или карбоната Mn при 700—1000° в атмосфере H_2. Лучшие результаты получаются при предварительной прокалке смеси солей Ba, Sr, Li и SiO_2 при 700—800°, после чего продукт размалывают с активаторами и прокаливают в атмосфере H_2 при более высокой т-ре в течение 3 час. Состав люминофоров соответствует: мол. отношению $BaO + SrO + Li_2O : SiO_2$ от 3 : 1 до 1 : 1; мол. отношению $BaO + SrO : Li_2O$ от 5 : 1 до 1 : 5 и мол. отношению $BaO : SrO$ от 0 : 2 до 2 : 0. Конц-ия Ce в пределах 1—20 вес.%, а Mn от 0 до 5 вес.%. Для получения ярко светящего розово-красного силиката ($1BaO : 1SrO : 1Li_2O : 2{,}2SiO_2$) с 10% Ce и 1% Mn смешивают 47 *г* $BaCO_3$, 35 *г* $SrCO_3$, 17,6 *г* Li_2CO_3 и 31,5 *г* SiO_2 и прокаливают 2 часа при 800° в открытых кварцевых кюветах. Полученную смесь размалывают и смешивают с 12,3 *г* CeO_2 и 100 *мл* водн. р-ра, содержащего 3,6 *г* $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. Полученную смесь сушат при 200°, смешивают еще раз и прокаливают в кварцевой трубке в атмосфере H_2 при 900° в течение 1 часа. Люминофор охлаждают в атмосфере H_2, растирают и перемешивают при 900° еще час, опять охлаждают, растирают и в третий раз прокаливают. Приведены ренгенографич. данные по межплоскостным расстояниям смешанного силиката и 14 примеров получения аналогичных люминофоров.

Б. Гугель

23761 П. Люминесцирующая окись магния. Ренсиман (Luminescent magnesium oxide. Runciman William A.) [General Electric Co.]. Пат. США 2736712, 28.02.56

Катодолюминофор с красным свечением состоит из MgO, активированой 0,01—1 ат.% Cr, причем в качестве коактиватора применяется от 0,1 до 10 ат.% одного из одновалентных металлов — Li, Na, K, Tl. В присутствии одновалентных металлов получается усиление интенсивности свечения Cr, по-видимому, за счет компенсации избыточных положительных зарядов. Для люминофора MgO с 0,2 ат.% Cr и 5 ат.% Li: 2 *г* MgO и 0,093 *г* Li_2CO_3 смачивают 5,3 *мл* р-ра CrO_3, содержащего 0,1 вес.% Cr. Смесь сушат при 250° и прокаливают 1 час при 1000°, размалывают и повторно прокаливают. Для люминофора MgO с 0,2 ат.% Cr, 5 ат.% Li и 0,5 ат.% Tl: 2 *г* MgO и 0,093 *г* Li_2CO_3 смачивают 5,3 *мл* р-ра CrO_3 и 5,1 *мл* р-ра Tl_2SO_4, содержащего 1 вес.% Tl. Смесь сушат при 250°, прокаливают 1 час при 1000° размалывают и повторно прокаливают.

Б. Гугель

23762 П. Люминесцентные экраны. Смит (Fluorescent screens. Smith James S.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 519972, 27.12.55

Светящийся экран представляет собой картонную подложку, на которую нанесен люминофор, напр. смешанный сульфид Ba и Pb, с наружным защитным слоем из гидрофобного, твердого полимера, напр. производного целлюлозы. Наружная поверхность защитного слоя имеет проходящие через весь экран мелкие канавки глубиной 0,02—0,035 *мм*, шириной 0,1—0,25 *мм* с расстоянием между центрами 0,1—2,5 *мм*. Эти канав-

ки могут перекрещиваться, образуя изборожденную поверхность. Б. Гугель

См. также: Получение арсенатного люминофора 22132

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

23763. Соображения о выборе исходного материала для контактного катализатора. Блок (Gesichtspunkte zur Werkstoffauswahl bei Kontaktkatalysatoren. Block Jochen), Werkstoffe und Korrosion, 1955, 6, № 8/9, 397—410 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены: взаимодействие между поверхностью катализатора (К) и в-вом, адсорбированным на этой поверхности, измерение контактного потенциала К, измерение электропроводности К, определение адсорбционной способности К, определение термич. коэфф. аккомодации. Дан обзор различных теорий каталитич. активности и изложена теория каталитич. активности металлич. К, применяемых в процессах гидрирования. Приведены примеры по изучению каталитич. гидрирования. Рассмотрены причины отравления К, дан перечень классов, хим. соединений, отдельных в-в и таблица, в которой приведен перечень ионов металлов, отравляющих К при процессе гидрирования. Библ. 130 назв. Н. Баскина

23764. Обработка меди для получения пористых гранул. Вердо (Traitement du cuivre pour l'obtention de la «grenaille creuse». Verdeaux Félix), Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1134—1135 (франц.)

С поверхности расплавленной Cu (I) снимают окисную пленку добавлением S и выливают расплав (путем разбрызгивания) в чан с водой. Благодаря тому, что растворимость SO_2, образующегося при окислении S, в жидкой I понижается при ее быстром охлаждении, выделяющийся SO_2 образует поры в каплях I. Получают пористые гранулы с тонкими стенками. Условием успеха процесса является высокая чистота I; в случае наличия примесей металл подвергают тщательной очистке. После очистки металл остается загрязненным растворенной Cu_2O, что устраняется добавлением кусочков кокса или древесного угля. Показано, что небольшое кол-во растворенной в расплаве Cu_2O благоприятствует получению хороших гранул. Оптимальный интервал т-ры для успешного ведения процесса составляет 1115—1120°, так как при более высоких т-рах растворение Cu_2O в жидкой I сильно возрастает. Д. Трифонов

23765. Классификация промышленных поглотителей сероводорода по термодинамическим признакам. Литвиненко М. С., Лундин С. П., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 4, 543—548

Систематизацию известных промышленных поглотителей (П) H_2S и подбор новых П можно производить по величине изменения изобарного потенциала ΔZ^0_{298} при р-циях между в-вом поглотителя и H_2S. Установлена зависимость между величинами ΔZ и а) константой диссоциации (*K*) оснований или слабых к-т, образующих соли, водн. р-р которых является П; б) растворимостью H_2S в зависимости от т-ры. В соответствии с этим практика применения П показывает, что наиболее активными П являются K_3PO_4 и карбонаты калия и Na, имеющие наименьшие *K* к-ты и потому наиболее высокие конц-ии ионов OH^-, насыщ. H_2S р-р K_3PO_4 регенерируется труднее, а р-ры триэтаноламина и аминокислот легче. Температурные пределы абсорбции H_2S и его десорбции определяются зависимостью растворимости H_2S от т-ры; при повышении т-ры от 15—25° до 55—65° растворимость H_2S больше всего снижается в р-рах три- и моноэтаноламина, затем в р-рах солей аминокислот и менее всего в р-ре K_3PO_4. Для соединений, хорошо поглощающих H_2S при нормальной т-ре и легко отдающих его при нагревании, ΔZ должно лежать в пределах +15 и −1 *ккал*. Лучшие результаты должны давать соединения с $\Delta Z \approx 0$, напр. диметиламиноуксуснокислый калий. Г. Рабинович

23766 П. Модифицированные порошки двуокиси кремния, обладающие органофильными свойствами, и их приготовление. Арнетт, Бектолд, Бенсон (Modified silica powders having organophilic properties and their prepartion. Arnett Lyda M., Jr, Bechtold Max F., Benson Richard E.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2728732, 27.12.55

Плавленую (крупность 4—8 меш) или кристаллич. SiO_2 (I) размалывают в защитной атмосфере вместе с модифицирующей добавкой — этиленпроизводным (II) (стирол, α-метилстирол и др.), обладающим способностью к полимеризации (П). Размол (Р) ведут в течение 7—100 час. до получения частиц размером 0,4—60 μ при т-ре, не превышающей т-ру П II, что соответствует диапазону т-р −70 — (+50°) в зависимости от характеристики II и стабилизатора (гидрохинон, пирогаллол, β-нафтол и пр.), который также может добавляться для предотвращения П. II реагирует с атомами вскрытой активной поверхности I, образуя связи Si—C. Продукт отделяют от избытка II, промывают горячим органич. р-рителем (бзн.) и сушат при 80—110°, предпочтительно в вакууме. Размол I ведут также и без предварительной добавки II с последующим немедленным контактированием размолотого материала с модифицирующим в-вом. Продолжительность контактирования 16—24 час., оптимальная т-ра 10—60° (предпочтительно 25°). Р и хранение размолотой I рекомендуют проводить в сухой атмосфере инертного газа. В этом случае период между Р и контактированием может составлять ⩽ 260 час. При Р I в смеси с II защита инертным газом не обязательна. В случае применения низкокипящих II, напр. тетрафторэтилена, Р ведут в атмосфере паров этого соединения, отделяя затем избыток II выпариванием. Кол-во добавляемого II во всех случаях должно обеспечивать хорошее увлажнение I и соответствовать 0,1—5,0%-ному содержанию C в готовом продукте. Продукт обладает устойчивыми органофильными свойствами и может быть использован как разрыхлитель для порошковых инсектицидов и красителей, как добавка к резине, клеям, пигментам и пр. Л. Херсонская

23767 П. Способ очистки порошкообразных катализаторов. Лангенбек (Verfahren zur Reinigung pulverförmiger Katalysatoren. Langenbeck Wolfgang). Пат. ГДР 8174, 6.09.54

Порошкообразный катализатор (Ni), загрязненный органич. остатками (напр. после каталитич. гидрирования высокомолекулярных алифатических альдегидов с двойными связями), растирают в жидкую кашицу вместе со смачивающим средством (напр., 5%-ный р-р некаля), затем разбавляют водой до 10-кратного объема. Суспензию интенсивно перемешивают с равным объемом уксусноэтилового эфира. При центрифугировании р-ра осаждается почти чистый никель. Ю. Голынец

23768 П. Разбавленные водные дисперсии и их применение. Уотсон, Ладлоу, Кейтли (Dilute aqueous dispersions and their application. Watson Frederick K., Ludlow John L., Kateley John R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2714075, 26.07.55

Субстрат контактируют с водн. дисперсией (Д) с pH 2,0—7,5, состоящей из диспергирующего агента и

0,01—0,5% (от общего веса Д) N-алкоксиметилполигексаметиленадипамида со средним размером частиц 0,1—2,0 , в котором алкоксиметильные группы соединены с 20—60% амидных групп. Д содержит также водорастворимую соль основания, содержащего N и к-ты, имеющей (для первой ступени диссоциации) $K = 1 \cdot 10^{-5}$ pH этой соли 2,0—6,6. При этом Д полностью связывается субстратом. В. Шацкий

См. также: Способ приготовления катализаторов гидроформинга 24310. Переработка катализаторов 24334. Установка для регенерации катализатора 25567. Соединение фтористого бора в качестве катализаторов 22393

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

23769. Повышение урожая при применении метафосфатных удобрений. Терман, Сиц (Crop response to metaphosphate fertilizers. Terman G. L., Seatz L. F.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1956, 20, № 3, 375—378 (англ.)

Даны итоги опытов, проведенных в 1936—1954 гг., по применению метафосфатов Ca (I) и K в качестве удобрений для различных культур. На кислых и нейтр. почвах оба удобрения для большинства культур оказались эффективнее двойного суперфосфата. Измельчение I до размера <1,65 *мм* не дало значительного увеличения урожая. На известковых почвах I дал удовлетворительные результаты только для люцерны и других фуражных культур. Е. Бруцкус

23770. Фосфорные удобрения. Париш, Фейафе, Руйар (Fertilisation phosphatée. Parish D. H., Feillafé S. M., Rouillard G.), Rev. agric. et sucr. Ile Maurice, 1956, 35, № 2, 76 (франц.)

Предварительные полевые опыты на о. Маврикия показали, что суперфосфат дает лучшие урожаи по сравнению с агрофосом, новафосом и гуано. Е. Бруцкус

23771. Аммонизация и гранулирование на заводе Fertilizer Manufacturing Coop. Спилман (Ammoniation and granulation at Fertilizer Manufacturing Coop. Spillman Albert), Agric. Chemicals, 1956, 11, № 4, 40—41, 128—129 (англ.)

Описаны схема и оборудование установки производительностью ~25 *т/час* смешанных удобрений 10-10-10, 8-16-16 и др. на з-де в Балтиморе (США) (аммонизатор TVA диаметром и длиной 2,1 *м*; гранулятор диам. 1,8 *м*, длиной 2,4 *м*; вращающаяся прямоточная сушилка диам. 1,8 *м*, длиной 15 *м*; противоточный холодильник диам. 1,8 *м*, длиной 12 *м*, циклоны и др.), а также рассмотрены затруднения, возникшие при пуске установки. Е. Бруцкус

23772 П. Получение негигроскопичного гранулированного удобрения путем полимеризации цианамида кальция или мочевины. Окада, Момо (石灰窒素又は尿素の重縮合物硬化による非吸濕性 粒狀肥料製造法. 岡田卓穗, 頁々愼三) [神原龜太郎, Kampaara Kametaro]. Япон пат. 375, 26.01.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 16, 11592 (англ.)]

45 ч. $CaCN_2$ или 23 ч. мочевины или смеси мочевины и $CaCN_2$ (1:1) смешивали с 5 ч. смеси Fe_2O_3 и MnO_2 (2:1), добавляли 5 ч. HCl и 5 ч. формалина. Смесь нагревали до 60° и добавляли 4 ч. 10%-ного NH_4OH. Смесь полимеризовали при нагревании до исчезновения запаха формалина. Затем добавляли при перемешивании 10—12 ч. смеси KCl и $MgCl_2$ (1:1) и 30—40 ч. основного шлака и получали гранулированный продукт. Г. Рабинович

23773 П. Смешанное удобрение, содержащее аммиачный азот и основной шлак. Харада (アンモニア態窒素肥料とアルカリ性肥料とを主體とする配合肥料. 原田正夫) [德山曹達株式會社, Tokuyama Soda Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 378, 26.01.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 17, 12386 (англ.)]

10 *кг* основного шлака смешивали с 1 *кг* NaH_2PO_4, а затем с 10 *кг* NH_4Cl, и получали продукт, который не терял N при хранении в бумажных мешках в течение 3 месяцев или при увлажнении водой. Г. Рабинович

23774 П. Получение из алунита смешанного удобрения, содержащего сульфаты калия и аммония, и, кроме того, сульфата аммония. Тэрасаки, Уэно, Мидзуи (明礬石より硫酸加里及び硫安の混合肥料と硫安の製造法. 寺崎義男, 上野喜三郎, 水井信哉) [東洋高壓工業株式會社, Toyo Koatsu Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 372, 26.01.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 16, 11591—11592 (англ.)]

1 *кг* алунита с частицами размером <0,15 *мм* и содержащего (в %): SiO_2 12,72, Al_2O_3 36,41, Fe_2O_3 4,71, SO_3 24,71, K_2O 6,48, Na_2O 1,54, потери при прокаливании 35,84, кальцинировали нагреванием при 500°. Продукт в закрытом аппарате экстрагировали 2,5 *кг* 50%-ного NH_4OH при 100°, концентрировали экстракт и получили 2,91 *кг* р-ра, содержащего (в *кг*): $(NH_4)_2SO_4$ 0,3, K_2SO_4 0,11, воды 2,5. Р-р обрабатывали 0,18 *кг* NH_3 и 0,52 *кг* H_2SO_4, причем выпаривалось 0,47 *кг* воды за счет тепла нейтр-ции. Продукт охлаждали до 40—50° продувкой воздухом, обрабатывали 0,14 *кг* NH_3 и получили смешанные кристаллы, содержащие 0,09 *кг* K_2SO_4 и 0,14 *кг* $(NH_4)_2SO_4$. Из маточного р-ра, содержащего 0,86 *кг* $(NH_4)_2SO_4$, 0,02 *кг* K_2SO_4 и 2 *кг* воды, извлекали $(NH_4)_2SO_4$. Г. Рабинович

23775 П. Получение фосфорных удобрений. Суэда, Хамамото (燐酸肥料の製造方法. 末田秀夫, 浜本正夫) [三菱化成工業株式會社, Mitsubishi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 369, 26.01.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 16, 11591 (англ.)]

Смесь с частицами размером <0,2 *мм*: 2 *кг* Al-фосфатной руды, содержащей (в %): P_2O_5 18,27, SiO_2 24,54, CaO 8,81, Al_2O_3 18,77, Fe_2O_3 10,31, Na_2O 5,78, K_2O 1,56, MgO 1,23, потери при прокаливании 10,77, 3 *кг* фосфорита Айдахо, содержащего: P_2O_5 31,36, SiO_2 7,65, CaO 44,78, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 2,16, F 2,12, потери при прокаливании 6,84 и 5 *кг* NaCl, спекали при 1000° и пропускании воздуха с 60%-ной влажностью и получили 5,5 *кг* продукта, не плавящегося при 1200° и содержащего 99% всей P_2O_5 в форме, растворимой в 2%-ной лимонной к-те. Е. Бруцкус

23776 П. Получение фосфорнокалийных удобрений. Марукава, Тиба (鎔成燐酸加里肥料の製造法. 丸川良平, 千葉文雄) [日本化學工業株式會社, Nihon Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 370, 26.01.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 16, 11591 (англ.)]

При плавлении смеси 40 ч. природного фосфата Ангора, содержащего P_2O_5 32,8%, 50 ч. липарита, содержащего K_2O 9,47%, и 30 ч. доломита, содержащего CaO 33,3% и MgO 18,2%, получили продукт, содержащий ~10% P_2O_5 (из них 95% в цитратнорастворимой форме) и 5% K_2O. Е. Бруцкус

23777 П. Получение высококонцентрированного удобрения. Хосигава, Коситн, Хориути, Коикэ (高度化成肥料の製造法. 星川正親, 越智康三, 堀內弘敏, 小池正一) [住友化學工業株式會社, Sumitomo Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 374, 26.01.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 16, 11592 (англ.)]

100 ч. суперфосфата, содержащего (в %): P_2O_5 общей 21,06, цитратнорастворимой 20,76, водорастворимой 20,01, свободной к-ты 5,02 и влаги 9, смешивали

23*

с 30 ч. р-ра, приготовленного обработкой р-ра H_3PO_4 (29,02% P_2O_5) аммиаком и содержащего P_2O_5 25,28% и N 11,3%. Полученный продукт содержал (в %): P_2O_5 общей 23,42, цитратнорастворимой 23,02, водорастворимой 20,56, свободной к-ты 0,00, N 2,95, влаги 11,02. Е. Бруцкус

23778 П. Получение непылящего гранулированного удобрения. Морисита, Ога (防散性粗粒狀肥料製造法・森下諦三，大賀鎭雄) [昭和電工株式會社, Showa Denko Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 373, 26.01.55 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 16, 11592 (англ.)]

Маточный р-р после выделения глутаминовой к-ты из продукта гидролиза протеинов HCl-к-той концентрировали с H_2SO_4 в вакууме для извлечения HCl и получили N-содержащую вязкую жидкость (I) в кол-ве 698 ч., которую разбавляли 198 ч. воды. I, содержащую 22,3% H_2SO_4, смешивали с 1000 ч. $CaCN_2$ и 1000 ч. основного шлака, содержащего 21% цитратнорастворимой P_2O_5, сушили при 100° и получили гранулированный продукт (2535 ч.), содержащий N (всего) 9,5%, N органич. 1,2% и P_2O_5 цитратнорастворимой 8,2%. Г. Рабинович

23779 П. Полное удобрение, содержащее мочевину. Баба, Иноуэ (尿素性窒素を含有する完全肥料の製造法・馬場義郎，井上六藏) [東洋高壓工業株式會社, Toyo Koatsu Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 376, 26.01.55 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 16, 11592 (англ.)]

1 *кг* природного фосфата, содержащего 31,2% P_2O_5 и измельченного до размера частиц <0,4 *мм*, и 300 *г* K_2SO_4 нагревали 1 час при 100° с 640 *г* мочевины в 1010 *г* 70%-ной H_2SO_4, гранулировали, сушили и получили 2,5 *кг* продукта, содержавшего (в %): N 12,16, P_2O_5 общей 12,26, цитратнорастворимой 9,43, водорастворимой 9,12, K_2O 5,92. Е. Бруцкус

23780 П. Получение химических удобрений. Баба, Абэ (化成肥料の製造方法・馬場義郎，阿部三郎) [東洋高壓工業株式會社, Toyo Koatsu Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 377, 26.01.55 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 17, 12386 (англ.)]

222 *кг* маточного р-ра после отделения мочевины, содержавшего 90% мочевины, смешивали при 100° с 44 *кг* порошковидного KCl, сушили, плавили, смешивали со 100 *кг* прокаленных квасцов, содержавших 7,5% K_2O, и с 720 *кг* природного фосфата, измельченного до размера частиц <0,15 *мм*. Смесь разлагали 900 *кг* H_2SO_4, уд. в. 1,53, и получили 1758 *кг* негигроскопичного продукта, содержащего (в %): N 5,5, P_2O_5 общей 15,4, цитратнорастворимой 15, водорастворимой 11,6, K_2O 2,2. Г. Рабинович

См. также: Почвы 22742

ПЕСТИЦИДЫ

Редактор *З. Н. Нудельман*

23781. Нормирование пестицидов в Калифорнии. Роллинс (Pesticide regulations in California. Rollins Robert Z.), Calif. Fruit News, 1956, **133**, № 3547, 5 (англ.)

Описаны правила применения пестицидов в Калифорнии и организация контроля за выполнением этих правил. К. Бокарев

23782. Обмен опытом по борьбе с вредителями растений.— (Passing ammunition for vegetable pest war.—), Calif. Farmer, 1956, **204**, № 12, 624—625 (англ.)

Отчет о совещании в Окснарде, округ Вентура, фермеров и экспертов из цитрусовой опытной станции в Риверсайде по борьбе с вредителями. К. Бокарев

23783. Смеси удобрений с пестицидами. Мак-Викар (Fertilizer pesticide mixtures. McVickar H.), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 1, 41, 100—102 (англ.)

В 1953—1954 гг. в США использовано 149 тыс. *т* смесей удобрений с пестицидами. В штате Айова, напр., в 1954 г. такими смесями обработано под кукурузу 147 тыс. *га*. Важное преимущество смесей: возможность сочетать в одной операции удобрение почвы и проведение борьбы с почвообитающими вредителями; основной недостаток — стоимость смеси, больше стоимости отдельно взятых компонентов. Е. Гранин

23784. Распространенные названия инсектицидов. Халлер (Common names of insecticides supplement to list in February 1955 issue of this journal. Haller H. L.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 1, 141 (англ.)

Дополнительный список 18 соединений (См. РЖХим, 1955, 49402). К. Швецова-Шиловская

23785. Опыт применения инсектицидных шашек для борьбы с комарами на местности. Дегтярев С. С., Сакович О. С., Воен. мед. ж., 1956, № 7, 65—68

Предложено применение инсектицидных шашек, приготовленных на основе содержимого дымовых шашек ДМ-11 с добавлением 50% дустов или 20% технич. ДДТ и ГХЦГ. Установлено, что рекомендуемые шашки хорошо загораются, дают плотный низкостелющийся дым и обеспечивают хороший инсектицидный эффект до 800 *м* от дымопуска. Густой травяной покров препятствует проникновению дыма, гибель 100% комаров в нижних слоях травы отмечается только до 200 *м* от линии дымопуска. Л. Вольфсон

23786. Инсектицидное действие альдрина и дильдрина. Мурата (アルドリン及デイエルドリン製劑. 村田壽太郎), 植物防疫, Сёкубуцу боэки, 1953, **7**, № 1, 37—38 (япон.)

Предположено, что альдрин и дильдрин (I) являются системными инсектицидами, действие которых основано на легком отщеплении Cl-атома. Приведена таблица сравнения свойств I с арсенатом свинца, ДДТ и гексахлораном. Н. Швецов

23787. Практическое применение химических мер борьбы с корневым червем на брюкве. Форбс, Кинг (Practical application of chemical controls of root maggots in rutabagas. Forbes A. R., King K. M.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 3, 354—356 (англ.)

Против капустной мухи *Hylemya brassicae* Bouché испытаны на посевах брюквы 2,5%-ные дусты и концентраты эмульсий (КЭ) (0,24 *кг* токсиканта на 1 *л* КЭ) альдрина (I) и гептахлора (II). Обработанные участки дали прирост урожая по сравнению с контролем в среднем на 18,8 и 49,5 *т/га* для двух сортов. Цена 2,5 *т* брюквы более, чем покрывает стоимость инсектицида, расходуемого на 1 *га*. Для практики рекомендовано двукратное опрыскивание рядков эмульсией 0,375 *л* КЭ I или 0,625 *л* КЭ II на 100 *л* воды при норме расхода 16,2 *л* на 100 *м* рядка или ленточное опыливание (ширина ленты 25 *см*) 2,5%-ными дустами в норме ~2 *кг* на 100 *м* рядка. Применение химикатов в борозду не рекомендовано из-за опасения вызвать фитотоксич. эффект. Е. Гранин

23788. Борьба с проволочниками в посевах табака путем обработки инсектицидами вразброс или фумигацией почвы. Гатри, Рабб (Broadcast treatments with insecticides and soil fumigation for tobacco wireworm control. Guthrie F. E., Rabb R. L.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 3, 344—347 (англ.)

Обработка почвы вразброс дильдрином, гептахлором и альдрином успешно подавляет сильное заражение посадок табака проволочными червями (ПЧ) *Conoderus vespertinus*. Хорошие результаты при умеренном заражении ПЧ получены при применении вразброс хлордана. Эндрин менее эффективен. Рядковое при-

менение почвенных фумигантов: ДД, препаратов W 85, W 40 и PN 20 (содержащих соответственно 85, 40 и 20% дибромэтана) не дает удовлетворительного подавления ПЧ; несколько лучшие результаты получены при фумигации почвы вразброс. Л. Баскаков

23789. **Опыт сравнительного изучения паратиона, диазинона и малатиона как средств против личинок** *Dacus oleae*. **Азеведу** (Ensaio comparativo da acção do parathion, diazinon e do malathion contra as larvas do *Dacus oleae*. Azevedo Augusto Rosa de), Agron lusitana, 1956, **18**, № 1, 75—82 (порт.; рез. англ.)

Изучено инсектицидное действие 0,03 и 0,06%-ных эмульсий паратиона (I), диазинона (II) и малатиона (III) на личинок оливковой мухи. Лучшие результаты показал I, II менее эффективен, III неактивен. К. Бокарев

23790. **Большие убытки от насекомых в округе Монтерей. Хитчкок.** (The high price of insects in Monterey County. Hitchcock Roy), Calif. Farmer, 1956, **204**, № 12, 643 (англ.)

Вредители, особенно тля, приносят значительный убыток латуку в округе Монтерей (на сумму 7,7 млн. долларов). Для борьбы с вредителями в этом округе применяют главным образом ДДТ. К. Бокарев

23791. **О яблоневой плодожорке. Тейлор** (Watch for this pest the codling moth. Taylor C. E.), Gardeners' Chronicle, 1956, **139**, № 24, 681 (англ.)

Описана биология плодожорки и борьба с нею с помощью арсената Pb или ДДТ с последующей обработкой летними овицидами (CPCBS, хлороцид). К. Бокарев

23792. **Опыты по борьбе с клопом** *Blissus insularis* **в 1955 году. Керр** (Chinch bug control tests — 1955. Kerr S. H.), Florida Entomologist, 1956, 39, № 2, 61—64 (англ.)

Против клопа *Blissus insularis* Barber на газонах испытаны концентраты эмульсий и гранулированные формы ДДТ, паратиона (I), малатиона (II), линдана (III) и дильдрина (IV) при следующих нормах расхода (по действующему началу в *кг/га*): эмульсии: ДДТ 11,2, I 1,68. II 6,72, III 2,8; гранулы: ДДТ 16,8, I 2,24, II 11,2, III — 4,48, IV 8,96. Обе формы применения были практически равноэффективны. IV оказался не эффективным, а действие II было слабее, чем ДДТ, I и III. Через 4 недели после обработки все препараты, кроме II, давали удовлетворительные результаты, а через шесть недель эффективен был только ДДТ. Е. Гранин

23793. **Опыты по борьбе с рисовым стеблевым точильщиком с помощью инсектицидов. Уайатт** (Pot experiments on the insecticidal control of padi stemborers. Wyatt I. J. Bull. Dept Agric. Federat. Malaya, 1956, № 101, 29 pp. ill.) (англ.)

ЭПН-300, эндрин и дильдрин (I) равно эффективны против гусениц огневок *Chilotraea polychrysa* (Meyr.), *Chilo suppressalis* (Walk.) и *Schoenobius incertulas* (Walk.), повреждающих стебли риса. I предпочтительнее других инсектицидов из-за его низкой токсичности для позвоночных. Оптимальное время для обработки — через 6 недель после пересадки риса. Против гусениц совки *Sesamia inferens* (Walk.) инсектициды неэффективны. I эффективен также против гусениц, питающихся листьями риса. LD_{50} I для рыб *Lebistes reticulatus* составляет $1{,}24 \cdot 10^{-5}$%, ЭПН-300 $1{,}96 \cdot 10^{-5}$%. К. Бокарев

23794. **Затруднения при борьбе с клещами, вызывающими образование волдырей на листьях растений. Мадсен, Хойт** (Blister mite control presents puzzles. Madsen Harold F., Hoyt Stanley C.), West. Fruit Grower, 1956, **10**, № 7, 22, 24 (англ.)

Для борьбы с клещами, вызывающими образование волдырей на листьях груш, испытаны почти все новые акарициды. Лучшие результаты дали диазинон и ниагара 1137, убивающие 95—100% клещей и неповреждающие плоды в следующем сезоне. Известково-серный отвар или смеси полисульфида со смачивающейся серой дают колеблющиеся результаты. К. Бокарев

23795. **Массовое появление на яблоне минирующей моли и борьба с ней. Хаф, Хилл** (Outbreak of a leaf miner on apple and its control. Hough W. S., Hill C. H.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 2, 217—219 (англ.)

В садах северной Виргинии в 1954 и 1955 гг. наблюдалась сильная вспышка минирующей моли (*Callisto geminatella* Pack.) (ММ). Полная смертность бабочек ММ получена от 15%-ного паратиона (I) (0,816 *г/л*), 25%-ного малатиона (II) (2,212 *г/л*), ГХЦГ с 10% γ-изомера (2,21 *г/л*), 50%-ного дильдрина (0,6 *г/л*), 25%-ного ТДЕ (2,5 *мл/л*), 50%-ного ДДТ (2,21 *г/л*) и 40%-ного никотинсульфата (III) (0,93 *мл/л*). Против младших возрастов гусениц ММ эффективность I (0,178 *кг*/100 *л*) и III (0,93 *мл/л*) равнялась 100 и 80%; против старших возрастов 94 и 35% соответственно. Систокс (IV) (1,24 *мл/л*) и препарат 3911 (0,0 — диэтил-S-изопропилмеркаптометилдитиофосфат (1,24 *мг/л*) против старших возрастов гусениц дали по 87% смертности. При опрыскивании листьев с коконами от I (0,238 *кг*/100 *л*), IV (1,24 *мг/л*) и II (0,297 *кг*/100 *л*) получено соответственно 92, 75 и 51% коконов с невылетевшими бабочками. Все обработки проводились на яблонях в природных условиях. А. Седых

23796. **Уничтожение муравьев** *Crematogaster* **как способ борьбы с мучнистыми червецами — переносчиками вирусного заболевания бугристостью побегов деревьев какао в Гане. Ханна, Юденко, Хетерингтон** (The control of *Crematogaster* ants as a means of controlling the mealybugs transmitting the swollen-shoot virus disease of cacao in the Gold Coast. Hanna A. D., Judenko E., Heatherington W.), Bull. Entomol. Res., 1956, **47**, № 2, 219—226 (англ.)

Установлена прямая зависимость степени зараженния переносчиками вирусного заболевания бугристости побегов мучнистых червецов (МЧ) *Pseudococcus njalensis* от наличия на деревьях какао муравьев *Crematogaster*. Борьба с МЧ путем обработки деревьев какао эмульсиями, содержащими ДДТ или смесь ДДТ и паратиона, мало эффективна, так как недоразвившиеся формы муравьев при обработке не погибают, и зараженность деревьев МЧ через 8 недель после обработки практически не снижается. Эффективность действия димефокса на МЧ при обработке почвы у деревьев не повышается, если перед обработкой с деревьев удалить всех муравьев. Ю. Баскаков

23797. **Новый состав репеллентной мази. Павловский Е. Н., Низовкин В. К., Первомайский Г. С., Бухман Л. Б., Глаголева В. В.,** Воен. мед. ж., 1956, № 7, 46—49

Предложена репеллентная мазь следующего состава (в %): диметилфталат 74—77, этилцеллюлоза 9—10, каолин 14—16, терпинеол 0,1. Мазь испытана в 1953—1955 гг. в различных климатич. условиях Советского Союза. Установлено, что однократное смазывание кожных покровов мазью обеспечивает отпугивающий эффект в течение 4—5 час. На однократное смазывание лица, шеи и рук требуется ~2 *г* мази. Л. Вольфсон

23798. **Новые репелленты НИУИФ для защиты от гнуса. Петрищева П. А., Сафьянова В. М., Будак А. П., Гайко Б. А.,** Воен. мед. ж., 1956, № 7, 49—53

Проведены испытания новых репеллентов: «ДИД» — жидкий препарат (I) (диметилфталат, индалон и диметилкарбонат) и «ДИД»—15%-ный крем (II), «И-1» — жидкий препарат (III) (индалон) и «И-1» — 30%-ный крем, «ОК-1» — жидкий препарат против комаров видов *Aëdes* и *Culicoides*. Препарат в кол-ве 1,5—2 *мл* наносился на кусочек гигроскопич. ваты, а затем на открытые части тела — лицо, шею, руки. Общая продолжительность действия испытанных препаратов в производственных условиях составила в часах (в качестве эталона испытывался диметилфталат (IV)): I 7,9—8,1, III 5,6—5,7, IV 5,1—5,5, II 3,8—4,3. I обеспечивает также полную защиту человека от нападения мокрецов в течение всего периода их вечернего лёта. Все испытанные препараты НИУИФ не оказывают вредного действия на человека и не обладают неприятным запахом. Л. Вольфсон

23799. Разделение и идентификация хлорсодержащих органических пестицидов при помощи хроматографии на бумаге. VI. Технический гексахлоран, линдан, технический ДДТ и ротан. Митчелл (Separation and identification of chlorinated organic pesticides by paper chromatography. VI. Technical Benzene hexachloride, lindane, technical DDT, and rhothane. Mitchell Lloyd C.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1954, **37**, № 4, 996—1001 (англ.)

Описан метод разделения смесей инсектицидов при их совместном присутствии в следующих комбинациях: технич. ГХЦГ + линдан (I), технич. ДДТ + ротан (II) и I + II. (РЖХим, 1955, 29255). Описаны 4 варианта: (везде об. %): 1) неподвижный р-ритель (НР) — 20%-ный р-р диметилформамида (III) в этиловом эфире (IV) и подвижный р-ритель (ПР) — *н*-гексан, т-ра 22—24° (*Rf*: β-ГХЦГ 0,26, δ-ГХЦГ 0,45, I и II 0,60, α-ГХЦГ 0,75, 4,4'-ДДТ 0,86, 2,4'-ДДТ 0,92); 2) НР—25%-ный р-р III в IV, ПР — минер. масло + 3% III, т-ра 30—34° (*Rf*: β-ГХЦГ 0,13, δ-ГХЦГ 0,24, I и II 0,40, α-ГХЦГ 0,52, 4,4'-ДДТ 0,67, 2,4'-ДДТ 0,78); 3) НР — 1%-ный р-р очищ. соевого масла (V) в IV. ПР — 75%-ный р-р ацетона в воде, т-ра 19—26° (*Rf*: ДДТ 0,48, II 0,57, I 0,68); 4) НР — 1%-ный р-р V в IV, ПР 75%-ный р-р диоксана в воде, т-ра 29° (*Rf*: ДДТ 0,45, II 0,55, I 0,70). Л. Вольфсон

23800. Анализ инсектицидов, содержащих мышьяк. Часть II. Йодометрическое определение меди, арсената и арсенита. Верма, Бхучар, Дасс (Analysis of arsenical insecticides. Part II — Iodimetric determination of copper, arsenate and arsenite. Verma M.-R., Bruchar V. M., Dass Ramji), Z. analyt. Chem., 1956, **149**, № 6, 407—414 (англ.)

При одновременном присутствии Cu^{2+}, As(3+) и As(5+) анализ можно осуществить 2 методами: 1. Пробу растворяют в подкисленной воде и в аликвотной порции определяют As_2O_3 и Cu. К второй аликвотной порции добавляют 10%-ный р-р KJ из расчета 6 *мл* на каждые 6 *г* Cu. Если кол-во присутствующего As_2O_3 недостаточно для поглощения выделившегося J_2, добавляют известное его кол-во и избыток $NaHCO_3$. Отфильтровывают осадок Cu_2J_2, добавляют к фильтрату 2—5 *мл* конц. H_2SO_4 и 0,1—0,2 *г* красного P и кипятят (в присутствии Cl^- нагревают на водяной бане). По окончании восстановления окраска за счет J_2 исчезает. Фильтруют осадок, промывают и определяют общее содержание As_2O_3 йодометрически в присутствии избытка $NaHCO_3$. Если *a* — кол-во J_2 (в *мл*), израсходованное для определения As_2O_3 в первой пробе, *b* — кол-во J_2 (в *мл*), эквивалентное As_2O_3, добавленного для поглощения J_2, выделенного Cu, *c* — кол-во J_2 (в *мл*), израсходованного на второе титрование, то кол-во J_2, эквивалентное As_2O_3, полученному восстановлением As_2O_5, равно $x = c - (a + b)$ (в *мл*). 2. К аликвотной порции р-ра добавляют ~ 0,5 *г* S-цвета и 10 *мл* H_2SO_4, нагревают на песчаной бане и затем выпаривают до белых паров. As_2O_3 определяют йодометрически после маскировки Cu цитратом калия. Если *d* — кол-во израсходованного р-ра J_2 (в *мл*), то кол-во As_2O_3, эквивалентное As_2O_5, соответствует $(d - a)$ (в *мл*). Часть I см. РЖХим, 1957, 5081. М. Пасманик

23801. Фумигация сельскохозяйственных продуктов. XIII. Испытания семян лука, обработанных бромистым метилом, и улучшенный метод их анализа. Лубатти, Блэккит (Fumigation of agricultural products. XIII. Trials of onion seed treated with methyl bromide, and an improved method for its analysis. Lubatti O. F., Blackith R. E.), J. Sci. Food and Agric., 1956, **7**, № 2, 149—159 (англ.)

Обработка семян лука CH_3Br в дозе 1,15 *г/час/л* при влажности семян $\leqslant 10$ % почти не влияет на всхожесть. Описан улучшенный способ определения CH_3Br, основанный на каталитич. сожжении по методу Лубатти и Гаррисона (Lubatti O. F., Harrison A. J., Soc. Chem. Ind., Lond., 1944, **63**, 140). Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 36472. К. Бокарев

23802. Бромистый метил как фумигант для растений. Рао, Этхираджан (On methyl bromide as a plant fumigant. Rao J. T., Ethirajan A. S.), Current Sci., 1956, **25**, № 5, 160—161 (англ.)

Черенки *Saccharum spontaneum* в целях уничтожения вредителей были подвергнуты обработке CH_3Br (I) в конц-ии 17,6 *мл* I на 1 $м^3$ помещения в течение 1,5 час. при комнатной т-ре и последующей обработке водой с т-рой 52°. Почки растений, подвергнутых такой обработке, развиваются более или менее нормально, но корни не развиваются и побеги отмирают. Изучение показало, что причиной гибели растений является обработка I, а не горячая вода. К. Бокарев

23803. Влияние брома, выделяющегося из почвенных фумигантов, и $CaBr_2$ на рост и химический состав цитрусовых растений. Мартин, Хелмкемп, Эрвин (Effect of bromide from a soil fumigant and from $CaBr_2$ on growth and chemical composition of citrus plants. Martin J. P., Helmkamp G. K., Ervin J. O.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1956, **20**, № 2, 209—212 (англ.)

Для борьбы с нематодой *Tylenchulus semipenetraus* Cobb., поражающей корни цитрусовых деревьев, почву цитрусовых плантаций фумигируют CH_2BrCH_2Br (I) или обрабатывают $CaBr_2$ (II). Испытания в теплице проведены в 3-*л* вазонах, фумигированных 1 *мл* I или политых р-ром $CaBr_2$. Почва способна удерживать только определенное кол-во I. Фумигирование 8 или 12 *мл* I и не вызывает увеличения содержания Br в листьях. В полевых опытах почву фумигировали I (340 *л/га*) или смесью Д—Д (1128 *л/га*). I и II не влияют на процентное содержание Ca, Mg, K, Na и P в растениях, но задерживают рост цитрусовых. Фумигация $C_2H_4Cl_2$ или обработка $CaCl_2$ на рост не влияет или влияет очень мало. Задержка в росте цитрусовых пропорциональна содержанию Br в листьях. Содержание Br 0,2% вызывает задержку роста. Морковь и лимские бобы значительно менее чувствительны. 1,5—2,5% Br в листьях не вызывают задержку в росте. К. Швецова-Шиловская

23804. Борьба с болезнью плодов папайи при хранении. Сёдзи, Арисуми, Акаминэ (Papaya storage decay can be controlled. Shoji K., Arisumi T., Akamine E. K.), Hawaii Farm Sci., 1956, **4**, № 3, 3, 5 (англ.)

Описано применение обработки горячей водой и дибромэтаном для борьбы с болезнями хранящихся плодов папайи. К. Бокарев

23805. Литература по химической борьбе с сорняками. Уиллард, Олбан (Literature of chemical weed

control. Willard C. J., Alban E. K.), J. Agric. and Food Chem., 1956, **4**, № 5, 454—455 (англ.)

Перечень и характеристика периодич. изданий (США, Канада, Англия). К. Бокарев

23806. **Химическая борьба с сорняками. Петерсен** (Kemisk ukrudtsbekaempelse. Petersen H. Ingv.), Ugeskr. landmaend, 1956, **101**, № 18, 229—232 (дат.)

23807. **Изучение влияния обработки смесью 2М-4Х с паратионом или смесью 2М-4Х с ГХЦГ на рост льна. Аскоэ** (Étude de l'influence des traitements mixtes au M. C. P. A.-parathion ou au M. C. P. A.-H. C. H. sur la végétation du lin. Hascoët M.), Phytiatr.-phytopharmac., 1956, **5**, № 1, 9—15 (франц.)

На посевах льна испытаны ГХЦГ, паратион (I), 2М-4Х, смеси ГХЦГ с I, 2М-4Х с ГХЦГ (II), 2М-4Х с I (III) и 2М-4Х с ГХЦГ и I. Смесь III может ухудшить качество волокна, но не уменьшает урожай зеленой массы. II менее опасна. К. Бокарев

23808. **Химическая борьба с живокостью. Хайдер, Снева, Калвин** (Chemical control of sagebrush larkspur. Hyder Donald N., Sneva Forrest A., Calvin Lyle D.), J. Range Manag., 1956, **9**, № 4, 184—186 (англ.)

Для борьбы с живокостью *Delphinium megacarpum* Nels. Macbr. и полынью *Artemisia tridentata* Nutt. в Орегоне испытаны бутоксипропиловый эфир 2,4-Д (I), бутоксипропиловый эфир 2,4,5-Т (II) и бутиловый эфир 2,4-Д (III). I и III действуют на растения одинаково. Р-рители (вода, дизельное топливо) и конц-ии р-ров не влияют на гербицидное действие. I и III в дозе 2,2 *кг/га* (в пересчете на 2,4-Д) при обработке 20 апреля уничтожают 93% живокости. При более поздней обработке эффективность I и III уменьшается. II в той же дозе менее эффективен. Против полыни более эффективен II, наивысшая эффективность I, II и III против этого сорняка наблюдается при обработке в июне. К. Бокарев

23809. **Ростовая активность и химическое строение. Схот, Классенс** (Plant growth activity and chemical structure. Schoot C. J., Klaassens K. H.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 4, 271—278 (англ.)

На основании изучения р-ции между Ag_3PO_4 и хлорангидридами феноксиуксусных к-т (РЖХим, 1957, 4309) предложена гипотеза, согласно которой феноксиалкилкарбоновые к-ты общей ф-лы ROCHR'—COOH (R'—H или алкил) восстанавливаются в растениях до эфиров соответствующих феноксиалкиловых спиртов, которые перегруппировываются затем в эфиры *о*-оксиалкилбензиловых спиртов. Последние соединения играют роль в механизме действия стимуляторов роста растений. Аналогичному восстановлению в растениях подвергаются и стимуляторы роста общих ф-л RCR'R"COOH и RCOOH. Дано обобщение правила Липера и Бишопа (Leaper, Bishop, Botan, Gaz., 1951, **112**, 250) о зависимости между ростовой активностью и хим. строением. Ю. Баскаков

23810. **Использование прореживающего опрыскивания химикатами на яблонях в Новой Зеландии. III. Влияние на сохранность плодов. IV. Совместимость ростовых веществ с лечащими опрыскиваниями. Дейвисон** (The use of chemical thinning sprays on apple trees in New Zealand. III. Effect on fruit storage life. IV. Compatibility of growth substances with therapeutant sprays. Davison R. M.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1956, **A38**, № 1, 34—40; 41—44 (англ.)

III. Определено влияние прореживающего опрыскивания яблонь пяти сортов динитро-*о*-крезолятом Na (I) и α-нафтилуксусной к-той (II) на сохранность плодов при хранении. Плоды с яблонь сорта Sturmer, опрыснутых II, повреждались гнилью во время хранения в большей степени, чем плоды с необработанных деревьев или с деревьев, опрыснутых I. На другие сорта обработки I и II не оказали заметного влияния.

IV. II была эффективна и не вызывала повреждений листвы в комбинированных опрыскиваниях с одним или несколькими из следующих химикатов: колл. S, полисульфидами Ca, фенилмеркурхлоридом, тирамом, фербамом, каптаном, арсенатом Pb, ДДТ, ДДД, гашеной известью и летним маслом (III). Прореживающая активность α-нафтилацетамида в смеси с III увеличивалась. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 16664. Е. Гранин

23811 П. **Производство галоидированных дициклопентадиенов и пестицидных препаратов на их основе** (Manufacture of halogenated dicyclopentadienes and pesticidal preparations containing them) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. Vorm. Meister, Lucius, & Brüning]. Англ. пат. 730418, 25.05.55

Тетра- и пентагалоиддициклопентадиены или смеси изомеров получают галоидированием циклопентадиена (I) гипогалоидитом щел. металла с одновременной конденсацией продукта галоидирования с избытком I. Напр., I хлорируют в р-рителе с NaClO с последующей конденсацией, причем из образующейся смеси хлорированных продуктов перегонкой выделяют в-ва с 4 и 5 атомами Cl. Существуют также и другие изомеры. В-ва обладают инсектицидной активностью и могут применяться в виде дустов и препаратов для опрыскивания. М. Галашина

23812 П. **Инсектицид. Конц, Фогельбах** (Schädlingsbekämpfungsmittel. Konz Wilhelm, Vogelbach Curt) [C. H. Boehringer Sohn, Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 921180, 9.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 20, 4681 (нем.)]

Инсектицид, состоящий из смеси гексахлоринден-1-она-3 или его молекулярного соединения с ароматич. соединениями (флуорен, метиловый эфир α-нафтола и т. п.) с ГХЦГ или ДДТ. Такие смеси действуют одновременно против клещей, напр. паутинных, и против грибков. К. Бокарев

23813 П. **Пестицидные соединения, содержащие 2,5-*п*-диоксандитиол-S,S-*бис*-(O,O-диалкилдитиофосфаты). Хаубейн** (Pesticidal composition containing 2,5-*p*-dioxanedithiol S,-S-*bis*(O,O-dialkyl phosphorodithioate). Haubein Albert H.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2725329, 29.11.55

Соединения общей ф-лы (I), высокоактивные в качестве инсектицидов, получены действием диалкиловых эфиров дитиофосфорной к-ты на 2,5-дихлор-*п*-диоксан (II).

$(OR)_2P(=S)S-C_4H_6O_2-SP(=S)(OR)_2$ I

I применяют в виде дисперсий с различными вспомогательными в-вами или р-ров в органич. р-рителях в конц-иях 0,001—10%, можно с добавками токсафена, ДДТ, хлордана, танита, ротенона, пиретрума и других инсектицидов. Пример. К р-ру 10 ч. пиридина и 0,2 ч. гидрохинона в 200 ч. C_6H_6 приливают при перемешивании в течение 15 мин. 27 ч. O,O-диэтилдитиофосфорной к-ты, и затем 10 ч. II. После 6-часового кипячения и охлаждения к смеси добавляют воду до полного растворения выпавшего во время р-ции гидрохлорида пиридина. Органич. слой промывают 5%-ным NaOH, водой, сушат Na_2SO_4 и отгоняют C_6H_6 в вакууме до 60°/0,5 *мм*. Остаток представляет собой I, где R — C_2H_5, выход 22 ч. Для испытаний применяли эмульсию в воде концентрата, содержащего 1 *г* I, 1 *мл* C_6H_6 и 1 *мл* эмульгатора твин-20. Смертность клещиков на опрыснутых 0,01 и 0,05%-ными эмульсиями

листьях бобовых была при учете через 5 дней 94 и 74% соответственно. Смертность мексиканского бобового жука на опрыснутых 0,025%-ной эмульсией сеянцах бобовых была 100% через 48 час. Аналогично получены I, где R-*изо*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, *втор*-C_4H_9 и CH_3. 0,05—0,1%-ные эмульсии этих в-в вызывали 50%-ную смертность гороховой тли и двупятнистого паутинного клещика. З. Нудельман

23814 П. Способ получения новых диалкиламидов аралкилированных ацилуксусных кислот. Утцингер (Verfahren zur Herstellung neuer aralkylierter Acylessigsäuredialkylamide. Utzinger Gustav Eduard). Австр. пат. 180931, 25.01.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 21, 4918 (нем.)]

В-ва общей ф-лы RCOCHR‴CON(R′)(R″), где R, R′ и R″ — алкилы, R‴ — аралкил или аралкил, замещ. галоидом, алкилом и (или) алкоксилом, получают р-цией соединений $RCOCH_2CONR'R''$ со сложным эфиром аралканола ф-лы R″X, где X — легко отщепляющийся эфирный остаток, в присутствии щел. конденсирующего агента, напр. алкоголята щел. металла. Диэтиламид ацетоуксусной к-ты растворяют в CH_3OH, к р-ру прибавляют немного измельченного KOH. Тотчас же после растворения KOH прибавляют 2-хлорбензилхлорид и смесь оставляют на 3 дня. Образуется диэтиламид α-(*о*-хлорбензил)-ацетоуксусной к-ты, т. кип. 143—145°/0,01 *мм*. С 2,4-дихлорбензилхлоридом образуется диэтиламид α-(2,4-дихлорбензил)-ацетоуксусной к-ты, т. кип. 161—163°/0,1 *мм*. Аналогично получают диэтиламиды α-(4-бромбензил)-, α-(2-бромбензил)-, α-(2,4-дибромбензил)-, α-(2-хлор-4-метилбензил)-, α-(3,4-диметилбензил)-, α-(3,4-метилендиоксибензил)- и α-(2,4,6-триметилбензил)-ацетоуксусной к-ты. Получаемые амиды являются ценными средствами для защиты от насекомых. В. Красева

23815 П. Способ получения органических мышьяковистых соединений. Урбшат, Шрадер (Verfahren zur Herstellung von organischen Arsenverbindungen. Urbschat Ewald, Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer Akt. Ges.]. Пат. ФРГ 940827, 29.03.56

Органические As-соединения общей ф-лы (I) (R и R′ — алкил или циклоалкил или вместе с атомом N

SC(=S)NRR′

образуют гетероциклич. кольцо) получают р-цией галоидного дифеноксарсина или соответствующей окиси с дитиокарбаминовыми к-тами или их солями. К кипящему р-ру 55,6 *г* хлористого дифеноксарсина в 400 *мл* ацетона приливают 35 *г* диметилдитиокарбаминовокислого Na в 130 *мл* воды, после кипячения 30 мин. отгоняют большую часть ацетона и прибавлением к остатку воды выделяют 68 *г* I ($R = R' = CH_3$), т. пл. 163—164° (из ацетона). Вместо дитиокарбаминовокислого Na можно применять р-р, состоящий из $HN(CH_3)_2$, CS_2, и щелочь. Аналогично получают I (R + R′ — тетраметилен), т. пл. 180° (из ацетона); I ($R = C_2H_5$, R′=циклогексил), т. пл. 125—126° (из ацетона); I (R + R′ вместе с атомом N — остаток морфолина), т. пл. 153° (разл., из бзн.). К 100 *г* окиси дифеноксарсина в 1 *л* кипящего CH_3OH прибавляют 70 *г* диметилдитиокарбаминовокислого Na и при размешивании добавляют по каплям 40 *мл* конц. HCl, разб. 100 *мл* CH_3OH. После кипячения 30 мин. охлаждением выделяют 112 *г* I ($R=R'=CH_3$). К 27,8 *г* хлористого дифеноксарсина в 200 *мл* кипящего ацетона приливают 27 *г* ди-*н*-бутилдитиокарбаминовокислого Na в 50 *мл* воды, по охлаждении разбавлением водой выделяют 40 *г* I (R=R′=*н*-бутил), т. пл. 91° (из ацетона). Продукты обладают хорошим бактерицидным, фунгицидным и инсектицидным действием и отличаются малой токсичностью в отношении теплокровных; они пригодны для защиты тканей, дерева и других органич. материалов, а также растений (напр., от термитов, моли и т. п.). В. Уфимцев

23816 П. Инсектицидный состав, содержащий растительный экстракт, токсичный для насекомых, и нерастворимый в воде тонко распределенный полимер хлорэтилена. Станден, Стюарт (Insecticidal composition comprising a plant extract toxic to insects and a water-insoluble finely-divided chloroethylene polymer. Standen John H., Stewart William D.) [Goodrich Co.]. Канад. пат. 519708, 20.12.55

Инсектицидный состав содержит в качестве действующего начала растительный экстракт, токсичный для насекомых (ротенон), однородно смешанный с водн. дисперсией полимера хлорэтилена, содержащего 1—2 атома Cl на один атом C (поливинилхлорид). К. Бокарев

23817 П. Составы для подавления роста грибков. Гудинг (Compositions for inhibiting the growth of fungi. Gooding Chester M.) [The Best Foods, Inc.]. Канад. пат. 519153, 6.12.55

Состав для борьбы с грибками содержит 0,5—1,5%, но не $> 3\%$, сорбиновой к-ты (I) и разбавитель алкиловый эфир полиэтиленгликоля, pH 4—5. Состав может также содержать органич. к-ту с константой диссоциации $1 \cdot 10^{-5}$—$9 \cdot 10^{-3}$. Кол-во органич. к-ты таково, что для ее нейтр-ции потребовалось бы в 1—4 раза большее кол-во щелочи, чем для нейтр-ции I. Может присутствовать также $\leqslant 30\%$ смачивателя и $\leqslant 30\%$ воды. К. Бокарев

23818 П. Фунгициды. Зерб (Fungicidal compositions. Zerbe Richard O.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 519232, 6.12.55

Фунгицидный состав содержит в качестве действующего начала гомогенно диспергированный в порошкообразном твердом носителе или в водн. р-ре поверхностноактивного в-ва этилен-*бис*-[N-(2-циан)-этил-дитиокарбамат] Na, Zn или тяжелого металла. К. Бокарев

23819 П. Гербициды (Compositions relating to vegetation growth control) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 734141, 27.07.55

Гербицидный состав содержит α,α-дихлорпропионовую к-ту или ее соль (NH_4, Na, K, Li, Mg, Ca, Al, Cu, Ni, Fe, Zn, анилиновую, пиридиновую, этаноламиновую, триэтаноламиновую, моно-, ди- и триалкиламиновую) и небольшое кол-во смачивателя или диспергатора (сульфированное касторовое масло, лаурилсульфат Na, диоктилсульфосукцинат Na, алкиларилсульфонаты Na, алкилфениловые эфиры полиэтиленгликоля, соединения окисей алкилена с жирными к-тами, продукты конденсации жирных спиртов с сорбитанжирными к-тами). Действующее начало может быть диспергировано в жидком нефтяном масле (дизельное топливо, керосин, горючее масло) или смешано с твердым носителем (пирофиллит, диатомовая земля, вулканич. зола, каолин, фуллерова земля, древесная земля и вермикулит), который может также содержать смачиватель и диспергатор. К. Бокарев

23820 П. Гербицидные составы (Herbicidal compositions.) [Monsanto Chemicals, Ltd]. Англ. пат. 739198, 26.10.55

Водорастворимый гербицидный состав содержит один или более алифатич. или циклоалифатич. амин (моно-, ди- или триметил-, этил- или этаноламины, этилендиамин или циклогексиламин) и одну или более гербицидную хлорарилоксиалкилкарбоновую к-ту (2,4-Д, 4-хлорфеноксиуксусная к-та), 2М-4Х, 2,4,5-Т-2,4-дихлор-5-метилфеноксиуксусная к-та). Желательно, чтобы к-ты содержались в смеси в избытке $\geqslant 5\%$ по

сравнению с кол-вом требующимся для нейтр-ции аминов. К. Бокарев

23821 П. Четвертичные аммониевые соединения и гербицидные препараты на их основе (Quaternary ammonium compounds and herbicides containing the same) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 736597, 14.09.55

Соли четвертичных аммониевых оснований общей ф-лы $RC_6H_4CH_2NYY'Y'' \cdot Cl$, где R — C_5 — C_7-алкильная группа, *y* и *y'* — C_1 — C_5-алкильные группы и *y''* — C_1 — C_5-алкильная группа или фенильный радикал, получают р-цией алкилбензилхлорида (I) с триалкиламинами или фенилдиалкиламинами. Приведены следующие исходные I:4-*н*-амилбензил-,2-изоамилбензил-,4-*н*-гексилбензил- и 3-*н*-гептилбензилхлориды и следующие исходные амины: триметил-(II), триэтил-, этилдиметил-, три-*н*-пропил-, триизопропил-, три-*н*-бутил-, этилметилбутил-, три-*н*-амил-(III), три-*трет*-амиламины, N,N-диметил-(IV), N,N-диизобутил-и N-метил-N-этиланилины. Напр., при кипячении р-ра **IV** и 4-*втор*-амилбензилхлорида (**V**) в C_2H_5OH получают хлористый фенилдиметил-(4-*втор*-амилбензил)-аммоний. Аналогично из **III** и **V** получен хлористый три-*н*-амил-(4-*втор*-амилбензил)-аммоний, а из **II** и **V**-хлористый триметил-4-*втор*-амилбензил-аммоний. Ю. Баскаков

23822 П. Препараты ростовых веществ (Plant-growth regulating compositions) [May & Baker, Ltd]. Англ. пат. 723890, 16.02.55

Эмульсия, обладающая свойствами регулятора роста, содержит воду, растворимую в воде соль арилоксиуксусной к-ты (триметиламиновую соль 2М-4Х или соли 2,4-Д и 2,4,5-Т), не смешивающуюся с водой, мало летучую (то есть порядка летучести воды или менее) жидкость (минер. масло типа керосина) и эмульгатор (удобнее неионный, типа производных окиси этилена, могут быть применены и ионные эмульгаторы, сульфированные растительные или минер. масла, а также смеси эмульгаторов обоих типов). К. Бокарев

См. также: Родентициды: действие 7945Бх. Инсектициды: анализ 23547, 23551, 23552; произ-во 24411; определение в животных организмах 6932Бх. Бактерициды и фунгициды: произ-во 24566; хим. строение и активность 7278Бх; предохранение пищевых продуктов 25375; действие 7279Бх, 7288Бх; токсикология 25605. Регуляторы роста: синтез 23044; спектр поглощения хлоратов 21999; анализ 6930Бх, определение в растениях 6913Бх; произ-во 24433; хим. строение и активность 7404Бх; действие 25274; 7402Бх; механизм действия 7403Бх; токсикология 7560Бх.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

23823. Двуокись марганца для гальванических элементов. Перспективная область для исследований. Лей (Manganese dioxide for primary batteries. A promising field for research. Lay J. O.), Chem. Trade J. and Chem. Engr, 1956, **139**, № 3616, 663—664 (англ.)

Описаны способы добычи, обогащения и анализа MnO_2 для гальванич. элементов. Библ. 12 назв. Б. Герчиков

23824. Проблема топливного элемента. Ваккер (Das Problem des Brennstoffelementes. Wacker Walter), Kosmos, 1956, **52**, № 8, 361—363 (нем.)

Дается краткое описание элемента Бейкона, впервые позволившего получить высокие значения *D*: 0,33 *а/см²* при 0,8 *в* и 0,65 *а/см²* при 0,6 *в*. Коэфф. полезного использования топлива в последнем случае составлял 40%. Однако в связи с применением высоких т-р и давлений срок службы подобных элементов сравнительно невелик. В этом смысле известное преимущество имеет элемент Юсти, работающий при т-рах $<100°$ и атмосферном давлении, газы (водород и кислород) находятся под давл. 1,5 *ат*. В качестве положительного электрода применяется полый цилиндр из пористого угля, который служит носителем кислорода. Водородный электрод изготовлен из пористого никеля и конструктивно ничем не отличается от кислородного электрода. При низких т-рах и давлениях электроды становятся менее чувствительными к загрязнениям газов, вследствие чего возможно применение технически чистых газов. В качестве электролита применяется 30%-ный р-р KOH. При *D*-0.7 *а/см²* к.п.д. составлял 70%. А. Пшеничников

23825. Критическое сравнение возможных способов регулируемой зарядки свинцовых аккумуляторов. Браун (Kritischer Vergleich möglicher Verfahren zur geregelten Ladung von Bleiakkumulatoren. Braun H.), Regelungstechnik, 1956, **4**, № 9, 223—229 (нем.; рез. англ.)

Описаны способы зарядки Pb-аккумуляторов, охарактеризовано применяемое при этом оборудование, в частности разные типы регуляторов, и даны рекомендации по выбору оптимальных схем. Библ. 13 назв. В. Левинсон

23826. Электрохимическая цементация суглинистых грунтов. Бойко И. В., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 3, 473—476

Для закрепления глинистых и суглинистых грунтов предложено электролитически осаждать известь в межэлектродном объеме грунта из р-ра $CaCl_2$. Помещением анодов в неметаллич. перфорированные оболочки, наполненные известково-хлоркальциевой смесью, создают условия для расширения прикатодного объема грунта с щел. р-цией среды. Допустимая Д от 5—7 *ма/см²* в начале процесса уменьшается до 1—2 *ма/см²* в конце его. Зацементированный суглинистый грунт обладает временным сопротивлением сжатию 6,5—21 *кГ/см²* во влажном и 20—46 *кГ/см²* в воздушно-сухом состоянии и отличается водостойкостью. Пропаривание закрепленного грунта при 85—90° в течение 12 час. сопровождается увеличением его прочности. Библ. 11 назв. В. Левинсон

23827. Влияние ионов магния и железа на выход по току при электролитическом получении хлора и едкого натра ртутным методом. Сообщение I. Влияние посторонних катионов на выход по току при электролитическом получении хлора и едкого натра ртутным методом. Сообщение 2. Хомяков В. Г., Зубова И. Е., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1954, № 18, 84—91; 92—94

I. Присутствие Mg и Fe в кол-вах, возможных в условиях практики, не оказывает влияния на выход по току.

II. Исследовано влияние примесей к рассолу солей Cr, V, W, Ti, Mo, Co, Ge и Ni в конц-иях 0,01; 0,1; 1 и 10 *мг/л*. Наиболее сильное снижение выхода по току вызывается солями Cr, W, Ge, действие которых заметно уже при конц-ии 0,01 *мг/л*. Действие Mo сказывается при конц-ии 0,1 *мг/л*, Co — при 1 *мг/л*. Наименьшее действие оказали Ti, W, Ni, присутствие которых даже в конц-ии 10 *мг/л* не очень сильно увеличивало разряд водорода. Влияние примесей на разряд водорода на ртутном катоде уменьшается с ростом общей плотности тока. Эффективность влияния примесей объясняется комплексом свойств металлов — величиной перенапряжения водорода, растворимостью в ртути, амальгамируемостью, смачиваемостью и др. Г. Волков

23828. Анодное окисление железного купороса. Камецкий, Сендзимир (Anodowe utlenianie siarczanu żelazawego. Kamecki Julian, Sędzimir Jerzy), Arch. hutn., 1956, **1**, № 2, 119—149 (польск.; рез. русс., англ.)

В результате исследования условий анодного окисления $FeSO_4$ в р-рах 0,8 н. H_2SO_4, 0,7 н. $ZnSO_4$ и 2,7 н. $ZnSO_4$, содержащих в анодном пространстве дополнительно $\sim$1 *г* Fe^{2+}/*л*, установлено, что окисление ионов Fe^{2+} происходит при прохождении тока на поверхности анода, а выделяющийся на аноде кислород заметного влияния на процесс не оказывает. Скорость окисления зависит в основном от скорости диффузии ионов Fe^{2+} к аноду и медленно растет с ростом т-ры. Энергия активации, определенная для разных т-р (20, 40 и 60°), имеет значение $\sim$2000 *кал.* Константы скорости р-ций, протекающих в разных р-рах, обратно пропорциональны вязкостям этих р-ров. Также обратно пропорциональны вязкостям р-ров коэфф. наклона прямых, выражающих зависимость предельных токов от содержания в р-рах Fe^{2+}. Материал анода большого влияния на ход процесса не оказывает, хотя на Pb-аноде отмечена несколько большая скорость процесса, чем на Pt- и C-анодах. Выход по току (ВТ) медленно растет с ростом т-ры; при анодном потенциале (АП), большем, чем потенциал выделения кислорода (ПК), ВТ уменьшается при увеличении D и снижении конц-ии ионов Fe^{2+}; при АП < ПК можно ВТ довести до 100%. В последнем случае, применяя Pb-катод и Pt-анод, для окисления Fe^{2+} достаточно напряжения $\sim$ 2 *в*; расход энергии составляет тогда 0,96 *квт-ч/кг* Fe и может быть уменьшен применением катода, на котором перенапряжение водорода меньше. В. Левинсон

23829. Электрохимический метод производства *n*-аминофенола. Кришнамуртхи (Electrolytic manufacture of p-aminophenol. Krishnamurthy G. S.), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1954, **1**, № 1, 16—18 (англ.)

Обзор различных способов произ-ва *n*-аминофенола. Сравниваются преимущества хим. и электролит. методов. Указывается, что основной недостаток электрохим. метода — низкая производительность аппаратуры — может быть устранен путем использования вращающихся катодов, позволяющих применять высокую *D*. Сообщается о создании опытного электролизера, основанного на этом принципе. Библ. 13 назв. С. Кругликов

23830. О перспективах развития промышленного электросинтеза органических соединений. Антропов Л. И., Научн. тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1956, 43 (48), 3—7

Дискуссионная статья, в которой автор рекомендует сочетать органич. электросинтез с электрохим. получением минер. в-в (напр., электролитич. получение окислителей или Cl_2 с восстановлением органич. в-в), а также предлагает ряд организационных мероприятий. См. РЖХим, 1956, 10363. В. Уфимцев

23831. Обезжиривание. Гецци (La sgrassatura. Ghezzi Elio), Elettrificazione, 1956 № 9, Elettrochimica, 71 (итал.)

Рассматриваются методы обезжиривания в органич. р-рителях, щел. р-рах и электролитич. путем. М. Мельникова

23832. Применение ультразвука в процессах обезжиривания. Керни (Uses of ultrasonics in degreasing processes. Kearney Thomas J.), J. Acoust. Soc. America, 1954, 26, № 2, 224—246 (англ.)

Обсуждаются различные способы очистки металлич. поверхностей, описывается ультразвуковая очистка поверхности. Источником звуковой энергии является преобразователь из титаната бария в форме полуцилиндра длиною $\sim$150 *мм* и шириной 50 *мм*, погруженный в р-ритель (хлорированные углеводороды). Звуковая волна направляется на очищаемую поверхность и удаляет имеющиеся на ней загрязнения. Ультразвуковую очистку характеризуют следующие данные: первоначальное кол-во загрязнений от 0,035 до 0,050 *г*; после трехстадийной промывки р-рителем осталось от 0,003 до 0,0059 *г*; после обезжиривания пульверизированным паром 0,002 *г*; после комбинированной очистки с применением ультразвука осталось 0,0004 *г*. В описываемом процессе интенсивность ультразвука составляла $\sim$5 *вт/см²*, подаваемое напряжение $\sim$ 120 *в*. В качестве р-рителя употреблялся трихлорэтилен (т-ра кип. $\sim$87°). Приводятся некоторые детали конвейеризированного ультразвукового очистителя, сочетающего действие ультразвука с очисткой при помощи р-рителя. Б. Кудрявцев

23833. Адсорбция и перенапряжение при применении ингибиторов травления. Инделли, Болоньези (Adsorbimento e sovratensione nell'azione degli inibitori da decapaggio. Indelli A., Bolognesi G. P.), Metallurgia ital., 1954, 46, Suppl. al № 5, 73—74 (итал.)

Проведенными испытаниями 12 различных ингибиторов (И) травления показано, что 8 наиболее активных И (тиомочевина и др.) обладают сильной адсорбционной способностью независимо от напряжения на ванне, в то время как другие И (амины) значительно менее активны и могут адсорбироваться только благодаря имеющемуся у них заряду. Механизм действия И при травлении основан на избирательной адсорбции И по всей поверхности металла, причем результатом адсорбции является повышение перенапряжения водорода и замедление стадии ионизации металла, т. е. процесса анодного растворения металла. В случае аминов постоянно имеют место отклонения, указывающие на другой механизм ингибирующего действия. Я. Лапин

23834. Изучение травления меди в азотной кислоте. Цунода, Такэхара (銅板の硝酸による腐蝕に關する研究. 角田隆弘, 竹原悟), 金屬表面技術, Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1956, 7, № 4, 17—19 (япон.; рез. англ.)

Медные клише травились обычно в р-ре $FeCl_3$. В качестве травильного р-ра предлагается 20%-ный р-р HNO_3 с 4—5% $NaNO_2$ или 10%-ный р-р HNO_3 с 5% $NaNO_2$. Травление в HNO_3 дает лучшие результаты, чем травление в р-ре $FeCl_3$ (крепость 38° Bé). М. Мельникова

23835. Обзор методов травления металлов. 4. Травление коррозионностойких и жароупорных металлов. 5. Обработка меди и ее сплавов. Фишлок (Pickling processes. 4. Treating heat resistant and corrosion resistant metals. 5. Treating copper and its alloys. Fishlock D. J.), Prod. Finish., 1956, 9, № 2, 84—97; № 3, 70—78 (англ.)

4. Рассматриваются существующие методы травления коррозионностойких и жароупорных металлов и сплавов, а также р-ры, применяемые для травления, и некоторое технологич. оборудование. Описаны методы травления сплавов цветных металлов, в том числе титана, монель-металла, нихрома и ряда других спец. сплавов. И. Ерусалимчик

5. Непрерывное травление изделий из Cu-сплавов осуществляется в прямолинейном полуавтомате. Большинство Cu-сплавов устойчиво в р-рах H_2SO_4, но CuO легко растворяется в горячей H_2SO_4. Травление многих Cu-сплавов осуществляют в 3—10%-ных р-рах H_2SO_4 при т-ре, достигающей 80°, после чего следует осветление в ванне, содержащей 10 об. % H_2SO_4 и 3 вес. % $K_2Cr_2O_7$ или $Na_2Cr_2O_7$. В процессе осветления происходит не только удаление пятен, возникших в результате обесцинкования латуни, но и пассирование

поверхности, что предотвращает потускнение Cu-сплавов. В H_2SO_4, загрязненной Fe, образуются менее качеств. защитные пленки. Накапливающуюся в травильной ванне Cu регенерируют путем электролиза. Для удаления нерастворимых загрязнений р-р подвергают непрерывной фильтрации. С литых деталей остатки песка удаляют путем травления в р-рах, содержащих (в об. %) H_2SO_4 15 и HF (к-та) 15 или HF 10 и $Fe_2(SO_4)_3$ 10. Положительные результаты были получены при удалении окалины посредством NaH, после чего следовала промывка в холодной воде и в слабом р-ре H_2SO_4 с добавкой 0,1—0,2% лаурилсульфоната натрия, вводимого с целью понижения поверхностного натяжения. Заключительная промывка осуществляется в горячем водн. р-ре, содержащем небольшое кол-во H_3PO_4 и смачивающую добавку. В состав р-ра для хим. полирования Cu-сплавов входит (в вес. %) HNO_3 20, H_3PO_4 55, CH_3COOH 25 и HCl (к-та 0,5). Р-р работает при 88°. Продолжительность травления до 5 мин., съем металла ≈ 12—50 *м*. Сплавы Cu — 2,5 Be протравливают при 50° в 10%-ном (по объему) р-ре H_2SO_4, затем промывают и осветляют в р-ре, содержащем 2—3 вес. % $K_2Cr_2O_7$ и 5 об. % H_2SO_4. Окислы, образующиеся при термич. обработке Al-бронзы, снимают в нагретом 5%-ном р-ре H_2SO_4 или в холодном конц. р-ре HCl (к-та). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 72316. Е. Зарецкий

23836. О процессах, происходящих при химической и анодной полировке металлических поверхностей. Брюннер (Über die Vorgänge beim chemischen und anodischen Glänzen von Metalloberflächen. Brünner Helmut), Hetalloberfläche, 1956, **10**, № 10, 295—299 (нем.)

Обзор. Библ. 17 назв. П. Щиголев

23837. Техническое применение электрополировки. Современное состояние техники (электрополировки). Часть I. Мондон (Die technischen Anwendungen des Elektropolierens. Augenblicklicher Stand der Technik. Teil 1. Mondon R.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 10, 305—309 (нем.)

Обзор по вопросам свойств электрополированных поверхностей металлов (микропрофиль, износ, трение, механич. прочность, коррозионная стойкость), наиболее распространенных в практике электролитов для полировки различных металлов, оборудования и материалов, применения электрополировки для декоративной обработки поверхности изделий.

П. Щиголев

23838. Электролитическая полировка металлов. Зоммер (Das elektrolytische Polieren von Metallen. Sommer Rolf), Prakt. Chem., 1956, **7**, № 9, 299—300, 302, 303 (нем.)

Обзор. Рассматриваются вопросы истории открытия электрополировки, теория Жаке, влияние режима электрополировки и состава сплава на качество отполированной поверхности, свойства механич. и электролитич. полированных поверхностей металлов, основные типы электролитов, применяемые в пром-сти, контроль состава электролитов и их регенерации, материалы и оборудование для цехов электролитич. полировки. П. Щиголев

23839. Методы электрополировки серебра и золота. Лесли (Electropolishing methods for silver and gold. Leslie J. M.), Prod. Finishing, 1955, 8, № 12, 69—75 (англ.)

Рассматриваются р-ры для электрополировки Ag и Au, режимы процесса и способы подготовки поверхности, а также процесс хим. полировки Ag и общие вопросы электрополировки металлов. Библ. 16 назв.

З. Соловьева

23840. Исследования анодного процесса при электрополировке алюминия в электролитах типа хлорная кислота — спирт. Хансен, Кнут-Винтерфельдт (Untersuchungen über den anodischen Prozeß beim Elektropolieren von Aluminium mit dem Perchlorsäure-Alkohol-Elektrolyten. Hansen V., Knuth-Winterfeldt E.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 10, 299—300 (нем.)

Проведены эксперименты по определению выхода по току Al при условиях, соответствующих области полирования и травления в хлорнокислом электролите, кол-ва электричества, прошедшего через ванну в процессе полирования, кол-ва образующегося хлорида при восстановлении $HClO_4$ и кол-ва выделившегося на аноде газа. Установлено, что в процессе электрополировки Al в электролите, содержащем $HClO_4$ и спирт, происходит восстановление перхлорат-иона до хлориона, и что этот процесс имеет решающее значение при анодном растворении Al. Дается объяснение механизма процесса электрополировки и причин отклонения от закона Фарадея для случая анодного растворения Al в электролитах, содержащих $HClO_4$.

П. Щиголев

23841. Исследование некоторых переменных факторов на процесс анодирования алюминия высокой чистоты, применяемого для рефлекторов. Датта, Чаудхури (Studies on some operating variablies in anodising process for reflector grade aluminium. Dutta A. C., Choudhuri B. K.), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1954, **1**, № 4, 14—21 (англ.)

Исследовалось влияние т-ры, *D* и продолжительности обработки на отражательную способность и на эффективный выход (ЭВ) Al_2O_3 (отношение веса Al_2O_3 к весу Al, затраченного на ее образование) при анодировании Al чистоты 99,99% в 8%-ном р-ре H_2SO_4. Образцы перед анодированием подвергались электролитич. полированию по способу «Бриталь» в щел. электролите ($Na_2CO_3 + Na_3PO_4$). Увеличение времени анодирования (от 15 до 90 мин.) вызывает уменьшение ЭВ, причем в большей степени для повышенных т-р. Повышение т-ры электролита от 20 до 45° ведет к резкому уменьшению ЭВ. Максим. ЭВ наблюдается для D_a 0,86 *а/дм²* и т-ре 25°. Для каждого значения D_a (0,64—1,28 *а/дм²*) при 25° ЭВ сначала возрастает, достигает максимума и затем уменьшается. Отражательная способность электрополированного Al при анодировании уменьшается с повышением *D* и т-ры. Для получения компактной и устойчивой к истиранию анодной пленки на Al высокой чистоты рекомендуется проводить анодирование в 8%-ном р-ре H_2SO_4 при 25° в течение 30 мин. Анодные пленки, пригодные для окрашивания, могут быть получены при указанном режиме, но продолжительность анодирования должна быть > 30 мин. П. Щиголев

23842. Анодное окисление алюминия. Шеной (Anodic oxidation of aluminium. Shenoy B. A.), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1954, **1**, № 3, 35—37 (англ.)

Описывается теория анодного окисления Al и промышленные способы анодирования Al в H_2SO_4, H_2CrO_4, $H_2C_2O_4$, сульфаминовой к-тах, а также некоторые данные автора в этой области. Добавка к р-ру H_2SO_4, Na_2SO_4, $MgSO_4$ и $Al_2(SO_4)_3$ повышает коэфф. выхода окисла (отношение веса образовавшейся окисной пленки к весу Al, затраченного при ее образовании). Наилучшие результаты дает $MgSO_4$. Добавка $H_2C_2O_4$ к H_2SO_4 ведет к повышению коэфф. выхода окисла и получению более твердых анодных пленок. Введение в р-р CrO_3 добавок хроматов Zn и Mg позволяет получать непрозрачные эмалеподобные окисные пленки. Автор получал такие пленки в р-ре CrO_3 (конц-ия > 10%) с добавкой $Fe(OH)_3$. Пленки, образующиеся в хромовокислом электролите, являются наиболее под-

ходящими для получения фоторепродукций. Введение в р-р $H_2C_2O_4$ сульфатов некоторых металлов дает возможность вести процесс анодирования при более низком напряжении и получать совершенно бесцветные пленки. Разработанный за последнее время в Японии способ анодирования Al в р-ре сульфаминовой к-ты позволяет получать пленки, более стойкие к коррозии и износу, чем пленки, образующиеся в р-рах H_2SO_4 и $(COOH)_2$. П. Щиголев

23843. Обработка алюминия и его сплавов переменным током в электролите, содержащем хромовый ангидрид. Образование «черного алюминия». Гуэрраски (Trattamento con tensione alternata dell'alluminio e delle sue legbe in bagno di anidride cromica. La formazione di «neri di alluminio». Guerreschi L.), Alluminio, 1954, **23**, № 5, 515—532 (итал.; рез. англ., франц., нем., русс.)

Покрытия черного цвета на Al получались при анодировании его переменным током в ванне, содержащей 3—7% (оптимально 5%) Cr_2O_3, при т-ре 20—80° (оптимально 53°), в течение 0,25—2 часа (оптимально 1 час.), напряжении 25—127 *в* (оптим. 50 *в*), частота 50 *гц*. Электроды обрабатывались наждачной бумагой, обезжиривались, полировались, повторно обезжиривались в CCl_4, затем декапировались в щел. р-ре $NaHPO_4 + Na_3PO_4$ в течение 10 мин. при кипячении; тщательно промывались водой, погружались на 1 мин. в холодный р-р HNO_3 и снова промывались водой. При проведении опыта подготовленные и взвешенные электроды одновременно погружались в р-р CrO_3, на клеммы давалось напряжение и отсчитывались показания амперметра, из которых получались значения кажущейся интенсивности; показания вольтметра (фактич. напряжение на клеммах); после окончания опыта электроды извлекались из ячейки, сушились и взвешивались. В проведенных 33 опытах при обработке одной или двух пар электродов было установлено образование различных типов пленок, начиная от черного и до цвета маренго. Более черные оттенки образуются при кажущемся повышенном выходе по току, близкие к цвету маренго — при пониженном выходе. Поляризуя с помощью переменного тока электроды с одинаковой поверхностью и одинаковым составом, на одном из электродов получалось покрытие, имеющее низкую поверхностную плотность, небольшое механич. сопротивление и выпрямляющие свойства. Пленка на втором электроде имела повышенную поверхностную плотность, более высокое механич. сопротивление, цвет и др. независимо от электрохим. условий обработки. В соответствии с разницей в пленках обнаруживается несоответствие между отрицательной и положительной полуволнами переменного тока, связанное с выпрямляющими свойствами одного из покрытий. Библ. 24 назв. Я. Лапин

23844. Защитно-декоративное оксидирование изделий из алюминия. Грилихес С. Я., Легкая пром-сть, 1956, № 9, 40—42

Описан технологич. процесс получения на Al оксидного покрытия, имитирующего золото. Обезжиривание производится в водн. р-ре, содержащем (в *г/л*): Na_2CO_3 (безводн.) 30—40, Na_3PO_4 40—50, Na_2SiO_3 25—30, при 60—70° в течение 1—3 мин. Осветление изделий осуществляется в 50%-ном р-ре HNO_3. Для хим. полировки применяются составы (в *г*): I. NaOH 450, $NaNO_3$ 300, $NaNO_2$ 200, Na_3PO_4 90, H_2O 450; II. H_3PO_4 (уд. в. 1,7) 650 *мл*, HNO_3 (уд. в. 1,4) 150 *мл*, H_2SO_4 49,6 (уд. в. 1,84) H_2O 200 *мл*; мочевин 10; III. H_3PO_4 (уд. в. 1,7) 500 *мл*, HNO_3 (уд. в. 1,4) 60 *мл*, CH_3COOH (конц.) 60 *мл*, H_2SO_4 (уд. в. 1,84) 250 *мл*, $NiSO_4$ 10 *г*, H_2O 120 *мл*. Т-ра электролитов 100—110°, продолжительность полировки 0,5—2 мин. Для электрополировки Al рекомендуется электролит, содержащий (в вес. %): H_3PO_4 45, H_2SO_4 35, CrO_3 4, H_2O 16. Уд. вес. электролита 1,65—1,67. Режим полировки $D_а$ 25—30 *а/дм²*, напряжение на ванне 10—12 *в*, т-ра 70—80°, продолжительность 2—5 мин. Анодирование Al производится в 15%-ном р-ре H_2SO_4 при $D_а$ 1—1,5 *а/дм²*, 15—23°, напряжение на ванне 12—15 *в* в течение 15—30 мин. Анодированный Al окрашивается в следующих р-рах: I. 22 *г* $H_2C_2O_4$, 28 *г* железо-аммиачных квасцов, 30 *мл* NH_4OH (25%-ного), 1 *л* воды; II. 0,3—0,4 *г/л* кислотного красного ализаринового, 1,6—1,7 *г/л* протравного чисто желтого. Т-ра I р-ра 50—55°, продолжительность крашения 3—5 мин, pH ванны 5—6; во II р-ре окрашивание производится при т-ре 60—65° в течение 1—2 мин. Уплотнение окрашенной пленки производится в дистилл. воде. при 95—100° в течение 20 мин. П. Щиголев

23845. Обработка поверхности алюминия. Винтер (Oberflächenbehandlung von Aluminium. Winter), Maschinenmarkt, 1956, **62**, № 74, 16— 17 (нем.)

Обсуждаются вопросы механич. и хим. подготовки поверхности Al и его сплавов, электрохим. обработка (анодирование, получение гальванич. покрытий). П. Щиголев

23846. Метод электрохимического оксидирования железа и стали в горячем концентрированном растворе щелочи. Лосев В. В., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 6, 948—950

Предложен метод электрохим. оксидирования железа и стали в горячем 30%-ном р-ре NaOH путем анодной поляризации слабым током 0,03—0,05 *а/дм²* при напряжении $\leqslant 1,1$ *в* в течение 1,5—3 час. При этом не должен выделяться кислород. Предварительно образцы в том же р-ре короткое время поляризуются катодно $D_k = 3—5$ *а/дм²*, затем 20—30 сек., до наступления пассивности, анодно $D_а = 0,2—0,3$ *а/дм²*. Толщина окисной пленки, обладающей хорошими защитными свойствами, достигает 0,5 μ за 2 часа. А. Шаталов

23847. Электролитическая закалка погружением. I. Оваку, Курояваги (電解燒入法。第1報。浸漬式．大和久重雄，黒柳一雄），日本金屬學會誌， Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1956, **20**, № 2, 63—67 (япон.; рез. англ.)

В качестве электролитов для электролитич. закалки стали рекомендуются 2%-ные р-ры HCl, 10%-ные р-ры Na_2CO_3 и K_2CO_3. Повышение т-ры электролита позволяет снизить напряжение на ванне, однако, не рекомендуется повышать т-ру электролита выше 40°. Площадь анода должна превышать площадь изделия (катода) больше, чем в 1,14 раза. Изменение расстояния между анодом и изделием от 10 до 100 *мм* при напряжениях < 210 *в* не оказывает влияния на *D*. В. Левинсон

23848. Медные аноды для гальванических ванн. Бове (German finishers consider the problems of copper anodes for faultless electroplating. Bevet H.), Industr. Finish. (London), 1955, **9**, № 90, 278, 280 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 1436.

23849. Влияние примесей посторонних металлов на катодный процесс при электроосаждении цинка из кислых растворов. Кудрявцев Н. Т., Атанасянц А. Г., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 22, 143—157

Изучено влияние солей металлов, более положительных, чем Zn, на изменение поверхности и электродный потенциал Zn-электрода при электролизе и в отсутствие тока в сернокислых Zn-электролитах. Показано, что присутствие в р-ре солей Cu, Sb и As вызывает образование на поверхности Zn губчатого осадка как при электролизе, так и в отсутствие тока, причем наибольшее влияние оказывает As. Миним. конц-ия,

при которой на поверхности Zn образуется губка, для As составляет 3—5 *мг/л* (при т-ре 20° и $D_к = 1$ *а/дм*²), для Cu 100—200 *мг/л*, для Sb 30—50 *мг/л*. Введение в электролит добавок солей других металлов и органич. в-в, повышающих катодную поляризацию немного увеличивает допустимую конц-ию примесей As, Sb и Cu, а повышение т-ры — уменьшает. Показано, что электроосаждение Zn из р-ров с добавками, вызывающими образование губки, происходит при менее отрицательных потенциалах. Высказывается мнение, что образование губчатых Zn-осадков в присутствии солей более положительных металлов вызывается двумя причинами: 1) разрядом ионов этих металлов при предельном токе (при малой конц-ии их); 2) контактным вытеснением их цинком (при большой конц-ии). Показано, что при комнатной т-ре и $D = 1$ *а/дм*² Pb вызывает образование Zn-губки при конц-ии 0,3 *г/л* и выше в электролите, содержащем декстрин. Sn приводит к образованию губки во всех электролитах при конц-ии 1 *г/л*. Fe не вызывает образования губки, но при конц-ии 0,03 *г/л* и больше дает черные пятнистые осадки с низким выходом по току. Cd и Ni при 3 *г/л* не влияют на качество Zn-осадков. При осаждении Zn на губчатую поверхность из электролитов без добавок губчатая форма осадков сохраняется тем дольше, чем ниже катодная поляризация. З. Соловьева

23850. Высокотемпературная сцепляемость никелевых осадков с молибденом. Бреннер (High-temperature adherence of nickel plates to molybdenum. Brenner S. S.), Plating, 1956, **43**, № 9, 1143—1144 (англ.)

Изучены условия электроосаждения Ni-покрытий на поверхность Mo, сохраняющих хорошую сцепляемость (С) при высоких т-рах. Показано, что хорошая С Mo с Ni-осадками толщиной 0,030 *см* получается при следующих условиях нанесения Ni-покрытий. После обезжиривания и травления обычными методами на поверхность Mo наносится слой электролитич. латуни толщиной от 10^{-5} до $5 \cdot 10^{-5}$ *см* из цианистых р-ров при т-ре 40°, $D_к = 0{,}2$ *а/см*², время 10—60 сек. Несмотря на невысокий выход по току, слой латуни получается гладким и равномерным. Затем обрабатываемая поверхность подвергается нагреванию при 750—900° в течение 10 мин. в атмосфере, не вызывающей окисления, после чего производится никелирование. Показано, что при температурной обработке перед никелированием на поверхности Mo появляются отдельные островки, представляющие собой частицы чистой Cu, остающиеся после улетучивания Zn. Число этих отдельных Cu-островков достигает 10^7 частиц на 1 *см*² поверхности. Высказывается мнение, что хорошая С Ni с Mo в многочисленных участках Mo-поверхности, усиливающаяся при высокой т-ре вследствие интерметаллич. диффузии Ni с Cu, является причиной улучшения С Ni с Mo, так как Ni-покрытие удерживается на Cu-островках достаточно долго, чтобы произошла значительная диффузия Ni в Mo. Отмечается, что образование Cu-островков на Mo-поверхности является следствием плохой смачиваемости Mo медью, чему способствует улетучивание Zn. З. Соловьева

23851. Хромирование. Фишлок (Chromium plating. Fishlock D. J.), Chemistry and Industry, 1956, № 37, 977—980 (англ.)

Обсуждаются свойства и применение Cr- и Ni-покрытий, условия их электронанесения и оборудование соответствующих цехов. З. Соловьева

23852. Применение твердого хромирования для восстановления измерительного инструмента. Доцн (Cromarea dură, mijloc de recondiţi, onare a aparatelor de măsurat. Doczy Gh.), Metrol. apl., 1956, **3**, № 1, 42—48 (рум.; рез. русс., франц.)

Описан опыт применения твердого хромирования для восстановления измерительных инструментов. Приведена подробная технология хромирования с описанием применяемых приспособлений, а также указан экономич. эффект, полученный в результате применения указанного метода. Я. Матлис

23853. Диффузия электроосажденного хрома в чистое железо. Уэда (電着クロムの擴散に關する研究. 上田重朋), 金屬表面技術, Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1956, **7**, № 4, 23—27 (япон.; рез. англ.)

Изучено явление диффузии Cr в железо (при нагревании в вакууме хромированных деталей). Вычислены коэфф. диффузии и энергия активации. М. Мельникова

23854. Электролитическое лужение. Хугеннейер (A eletrodeposicão do estanho. Hugenneyer Célio), Rev. brasil. quím., 1956, **41**, № 241, 46, 48 (порт.)

Для стационарной ванны конц-ия соли Tinax (Na_2SnO_3 или K_2SnO_3) 122 *г/л*, т-ра 50—60°, D_k 1,5—3,0 *а/дм*², напряжение 3—4 *в*. Аноды — растворимые, из чистого Sn. Для лужения во вращающихся барабанах рекомендуется р-р соли Tinax R конц-ии 180 *г/л*, т-ра 60—70°, напряжение 6—10 *в*, аноды — нерастворимые. Точный состав Tinax не приводится. А. Гутмахер

23855. Общие соображения о контроле гальванических покрытий. Дуччи (Idee generali sul controllo dei depositi galvanici. Ducci R.), Elettrificazione, 1954, **5**, № 11, Elettrochimica, 7—8 (итал.)

Рассмотрено влияние различных факторов (*D*, т-ра, pH, конц-ия ионов металла, добавки к электролиту) на структуру и качество гальванич. покрытий. Показано влияние структуры основного металла на качество покрытия, а также рассмотрены факторы, влияющие на рассеивающую способность электролита. Я. Лапин

23856. Производственный отчет как средство интенсификации процессов отделки металлических изделий. Уити (Accounting as an aid to efficiency in metal finishing. Withey S. Howard), Electroplat. and Metal Finish., 1956, **9**, № 8, 245—249 (англ.)

Статья посвящена составлению различных отчетов на предприятиях. Даются некоторые сведения о ведении производственных журналов. И. Ерусалимчик

23857. Магнитные приборы для определения толщины гальванических покрытий. — (Apparecchi magnetici per la determinazione dello spessore dei depositi galvanici. —), Calvanotecnica, 1954, **5**, № 8, 184—187 (итал.)

Для измерения толщины немагнитных покрытий (Zn, Cd, Cr, Ag, легкие сплавы, лаки, пластмассы) широко применяются магнитные приборы. Однако при измерении приборами с постоянным магнитом толщины Ni-покрытия на железе и стали, а также на цветных металлах, получаются очень большие отклонения, так как магнитная проницаемость Ni значительно слабее, чем у Fe. Так, при толщине Ni-покрытия 100 μ, два различных прибора дают значения 4 и 5 μ, что показывает непригодность этого способа для немагнитных покрытий, так как обычно измеряются толщины, составляющие 0,1—0,2 от указанной. Прибор Magne-Gage, содержащий систему взаимозаменяемых магнитов различной силы, позволяет успешно измерять толщину Ni-покрытия. Магнитные приборы имеют ряд ограничений: максим. точность $\leqslant 10\%$; нечувствительность к шероховатости поверхности как осадка, так и основного металла; зависимость показаний от изменения магнитной проницаемости основного металла и покрытия; невозможность измерения покрытий на небольших деталях. В США выпускаются приборы Magne-Gage с горизонтально расположенными

постоянными магнитами различной силы для определения толщины немагнитных Ni-покрытий по железу и стали и на немагнитных цветных металлах при толщине покрытия 2,5—2500 μ. Точность $\pm$15—20% от измеряемой величины. Прибор «ARD», более простой и надежный в обращении, с магнитом из стали, содержащей 35% Co, обеспечивает точность $\pm$15%. Прибор BSA-Tinsley длиной 8 *см* с малым постоянным магнитом и пружиной из медно-бериллиевого сплава обеспечивает ту же точность и пригоден для измерения толщины покрытия полых деталей. Электромагнитные приборы применяются только для измерения толщины немагнитных покрытий на Fe и стали и содержат небольшой трансформатор, через первичную обмотку которого проходит ток постоянной силы. Индуктированное во вторичной обмотке напряжение изменяется в зависимости от толщины немагнитого покрытия. Это вызывает потери напряжения в магнитном контуре, которые измеряются милливольтметром или потенциометром. Прибор новейшего типа служит для определения толщины немагнитных покрытий на железе и стали и содержит подвижный сердечник, расположенный вдоль нейтральной оси сильного постоянного магнита. Когда конец магнита прикасается к покрытию, сердечник занимает новое положение равновесия, определяемое толщиной покрытия в соответствии с потерями интенсивности магнитного поля. Прибор чувствителен к изменениям т-ры, точность $\pm$20%. Действие приборов для измерения толщины непроводящего слоя лаков на нежелезных основаниях (Al) основано на принципе изменения индуктивности катушки, помещенной в колебательный контур, при перемещении от нелакированной к покрытой лаком поверхности. Я. Лапин

23858. Промышленность получает большую пользу от инструментов с гальваническим покрытием и методов электропокрытия. Молер (Industry finds increased benefit from electroplating tools and methods. Mohler J. B.), Industr. Labs, 1955, 6, № 2, 92—95 (англ.)

23859. Исследования по приготовлению германия электролизом расплавов. — (Recherches sur la préparation du germanium par électrolyse ignée. —), J. four électr. et inds électrochim., 1956, 65, № 4, 131—132 (франц.)

Рассматриваются вопросы электролитич. получения Ge из расплавленных солей. Наилучшим условием для электролиза является т-ра 1000—1170°. При электролизе дигерманата, к которому добавляется NaF, получается металлич. Ge чистотой 99,8% с удовлетворительным выходом по току (ВТ). Наилучшие ВТ дает электролиз силикатов щел. металлов, к которым добавляется окись Ge, но для уменьшения вязкости необходима более высокая т-ра, и получаемый металл содержит следы Si. Более чистый металл получается при электролизе боратов, но ВТ ниже даже при большей конц-ии GeO_2. Боратные ванны работают при меньшей т-ре, поэтому Ge получается в кристаллич. виде. Боросиликатные ванны по ВТ и чистоте металла занимают промежуточное положение между боратными и силикатными. Электролитич. способ получения Ge более прост по сравнению с восстановлением водородом, так как производится в атмосфере воздуха. Процесс может быть непрерывным при непрерывном добавлении GeO_2. Получаемый электролизом металл, так же как и восстановленный водородом, нуждается в дополнительной очистке при применении его в электронике. З. Соловьева

23860 К. Электрохимические методы анализа и их применение в промышленности. Божаи, Добош (Elektrokémiai analitikai módszerek és ipari alkalmazásuk. Bozsai Imre, Dobos Dezső. Mérnöki Továbbképző Int. Budapest, 1956, 267 l., 54 ft) (венг.)

23861 П. Окислительные цепи. Бопп (Chaines de combustion Bopp A.) Франц. пат. 1051328, 14.01.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 3, 622 (нем.)]

Окислительные цепи с высоким э. д. с. высокой емкостью и малым внутренним сопротивлением, при 100%-ном выходе энергии в форме электрич. тока получают, применяя следующие электроды и электролиты: Zn-амальгама и C в р-ре состава: 30 *г* H_2O, 36 *г* 94%-ной H_2SO_4, 12 *г* 80% CH_3COOH, 12 *г* CrO_3 и 0,2 *г* HgCl. Pb и C в р-ре состава: 15 *г* 94% H_2SO_4, 19 *г* 60% HNO_3, 10 *г* CrO_3 и 30 *г* H_2O. Последующая аналогичная цепь расположена в следующем порядке: C в р-ре NaCl и CrO_3, отделенный диафрагмой с подводкой воздуха от C, находящегося в водн. р-ре из KOH и Na_2CO_3. З. Мильман

23862 П. Способ и производство гальванических батарей с биополярными электродами (Verfahren zur Herstellung einer galvanischen Batterie mit bipolarem Aufbau und nach dem Verfahren hergestellte Batterie) [Pertrix-Union G. m. b. H.]. Швейц. пат. 304148, 1.03.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, 37, 8702 (нем.)]

Для приготовления биполярных электродов электропроводная масса из смеси термопласта и электропроводящего углерода вальцуется до устранения пор и после этого напрессовывается на электрод. Н. Сурков

23863 П. Свинцовые аккумуляторы (Lead-acid accumulators) [The Tudor Accumulator Co. Ltd]. Австрал. пат. 165878, 17.11.55

Конструкция решетки Pb-аккумулятора из пластич. материала, имеющая с обеих сторон горизонтальные и вертикальные ребра, между которыми наносится паста. Токоотводы проходят в глубь решетки и расположены вдоль вертикальных ребер. В. Левинсон

23864 П. Аккумуляторные пластины (Storage battery plates) [Soc. De Traitements Electro-Chimiques De L'Ouest]. Австрал. пат. 201111, 29.03.56

Аккумуляторная паста изготовляется из отходов Pb путем превращения в порошок PbO_2 скрапа в токе воздуха. Полученный порошок смешивают с водой до пастообразной консистенции. После удаления избытка воды декантацией пасту смешивают с H_2SO_4 и наносят на решетку аккумулятора. В. Левинсон

23865 П. Способ и приспособление для травления железной или стальной лент при перематывании их в травильной ванне. Люг (Verfahren und Vorrichtung zum Beizen von Bandeisen, Bandstahl od. dgl. durch. Umspulen im Beisbad. Lueg Erich) [«Wurag» Eisen- und Stahlwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 915766, 29.07.54 [Metalloberfläche, 1954, 8, № 11, B173 (нем.)]

Патентуется ванна для травления стальной, железной ленты (I), укрепленной одним концом на одной катушке, а другим концом на другой. Валы катушек расположены в горизонтальном положении. Катушки с I при травлении располагаются в ванне на половину диаметра. При травлении I сматывается с одной катушки и наматывается на другую. Промывка протравленной I происходит при полном погружении катушек в соответствующей ванне. Приводится эскиз патентуемой ванны. Е. Друц

23866 П. Метод и аппарат для анодирования металлов (Method and apparatus for anodising metals) [The British Aluminium Co. Ltd]. Австрал. пат. 160355, 13.01.55

Патентуется аппарат для анодирования деталей, соединенных в партии с помощью проволоки небольшого сечения. Транспортирующее устройство перемещает проволоку с деталями в электролитич. ванне, разделенной перегородкой на основное и вспомога-

тельное отделения. Из основного отделения детали через щели в перегородке поступают во вспомогательное, а оттуда снова в основное. Один из полюсов внешнего источника тока соединен с электродом, помещенным во вспомогательном отделении вблизи движущихся деталей. 2-й электрод, соединенный с другим полюсом источника, расположен в основном отделении. С. Кругликов

23867 П. Способ и установка для электрохимической обработки металлов (Verfahren und Vorrichtung zur elektrolitischen Behandlung von Metallen) [The British Aluminium Co. Ltd]. Австр. пат. 181477, 25.03.55 [Metalloberfläche, 1955, 9, № 12, 189B (нем.)]

Установка для непрерывной электролич. обработки гибких металлич. изделий (МИ) с относительно небольшим поперечным сечением (напр., отрезков ленты, проволок) состоит из механизма для передвижения МИ через ванну и не менее двух или нескольких жидкостных контактов, служащих для подвода тока к обрабатываемым МИ и расположенных вдоль ванны ниже уровня электролита и на расстоянии друг от друга, меньшем длины МИ. Я. Матлис

23868 П. Обработка изделий из легких металлов перед нанесением гальванопокрытий (Verfahren zur galvanischen Herstellung von Metallüberzügen auf Leicht Leichtmetallen und deren Legierungen) [Alplan A.-G.]. Швейц. пат. 307991, 1.09.55 [Metalloberfläche, 1956, 10, № 6, 191 (нем.)]

Изделия обрабатываются катодно в р-ре состава (в *г*): гидроокись щел. металла 4—30, карбонат щел. металла 4—30, $Zn(CN)_2$ 1—15, цианид щел. металла 1—15, $Ca(CN)_2$ 0,5—10, H_2MoO_4 0,2—8, H_2O 1000. В качестве добавок, улучшающих работу ванн, применяются тиомочевина (0—8 *г/л*), V_2O_5 (0—8 *г/л*), гуммиарабик, декстрин, агар-агар или трагант (0—5 *г/л*), пиперонал (0—5 *г/л*). В результате этой обработки изделия обезжириваются, травятся и покрываются новой окисной пленкой, на которую можно наносить прочно сцепляющееся гальванопокрытие. М. Мельникова

23869 П. Извлечение золота из остатков. Гальяно (Recovery of gold from scrap containing it. Gagliano Francis P.) [Secon Metals Corp.]. Пат. США 2735810, 21.02.56 (англ.)

Патентуется электролитич. способ извлечения золота из остатков, получающихся при произ-ве сеток электронных трубок, содержащих (в %): Au 0,1—6, Cu 1—90, Ag 1—10, а также Ni, Fe, W, Mo, Cr. Электролит содержит (в вес. %): ферроцианиды щел. металла или аммония 3—16, цианиды щел. металла или аммония 0,25—8 при отношении первых к последним от 2 : 1 до 5 : 1, соли щел. металлов (напр. гидроокиси), фосфаты или карбонаты K и Na. Предлагаются наиболее оптимальные условия процесса: от 2 до 5% ферроцианидов. Размеры электролитич. ванны должны быть рассчитаны на 100—500 *г* остатков, причем напряжение при электролизе составляет 2—6 *в*, D_k 1—6 *а/см²*. Золото отлагается на катоде, сделанном из Au, нержавеющей стали, Cu или других некорродирующих материалов. Полнота выделения Au из остатков ≈100% при оптимальных условиях. Д. Трифонов

23870 П. Процесс электролитического рафинирования индия. Милс, Тернер (Process for refining indium. Mills James R., Turner Cordon H.) [The Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada]. Канад. пат. 509440, 25.01.55

В результате электролиза слабокислого водн. р-ра, содержащего $InCl_3$ и высокодиссоциированную соль, инертную по отношению к электролиту, на катоде осаждается чистый In. Аноды — растворимые, из загрязненного индия, температура <40°, pH ∼ 2—2,5. М. Мельникова

23871 П. Аноды для хромирования из ванны, содержащей плавиковую кислоту. Фишер (Anoden für Verchromungsbäder, insbesondere Bäder mit Flußsäuregehalt. Fischer Johannes) [Riedel & Co.]. Пат. ФРГ. 910965, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 32, 7543 (нем.)]

Патентуются аноды состава (в %): Te 0,5—8, Tl 0,5—8, Ag 1—10, Sn 4—25, Pb — остальное. М. Мельникова

23872 П. Автомат для нанесения гальванических покрытий. Хердтле (Automatisch arbeitende Galvanisieranlage. Herdtle Gerhard) [Deinert & Co.]. Пат. ФРГ, 939603, 23.02.56

Автомат представляет собой установку, в которой гальванич. и подготовительные ванны, а также место загрузки деталей, оборудованы в виде 2 параллельных рядов, между которыми находятся подъемный и транспортный механизмы. При необходимости по обеим сторонам механизма могут быть установлены дополнительные ванны. Для их обслуживания имеются обводные механизмы. Над обоими рядами ванн расположено по одной раме. Рамы перемещаются возвратно-поступательно на подъемной платформе над обеими линиями ванн от кривошипного механизма и двойного рычага. Прилагаются общие виды автомата. А. Рябой

23873 П. Электролитическое приготовление соединений хлоридов титана. Бак, Олперт (Electrolytic preparation of reduced titanium chloride composition. Buck Thomas M., Alpert Marshall B.). [National Lead Co.]. Пат. США 2734855, 14.02.56

Электролитическое восстановление $TiCl_4$ до $TiCl_3$ и $TiCl_2$ осуществляется в электролизере расплавленным солевым электролитом, где находятся Ti-анод и Ni-катод. Электролит состоит из галоидов щел. металлов, щел.-зем. металлов или Mg. $TiCl_4$ вводится ниже уровня поверхности электролита вблизи катода или через полый катод. Для превращения всего $TiCl_4$ в $TiCl_3$ и $TiCl_2$ кол-во пропускаемого электричества соответствует соотношению 1—2 фарадея на 1 моль $TiCl_4$. Для получения большего кол-ва $TiCl_2$ необходимо пропустить 1,8—2,3 фарадея на 1 моль $TiCl_4$. При кол-ве электричества <1,8 фарадея восстановленный продукт содержит избыток $TiCl_3$. Соответственно 2 фарадеям пропущенного электричества растворяется 1 моль Ti-анода с образованием восстановленных хлоридов Ti. З. Соловьева

23874 П. Процессы нанесения покрытий и составы ванн. Гилл, Шлеткен, Страуманис (Plating processes and compositions. Gill Charles B., Schlechten Albert W., Straumanis Martin E.). Пат. США 2732321, 24.01.56

Процесс нанесения Ti-покрытий на поверхность металлов, которые могут нагреваться по крайней мере до 700° без изменения, заключается в следующем. Покрываемая поверхность подвергается шлифовке или пескоструйной обработке и помещается в расплавленную ванну, состоящую из какой-либо неорганич. соли, не разрушающей материал покрываемой поверхности, в частности, из NaCl, KCl, LiCl, $CaCl_2$, K_2TiF_6. Могут применяться также йодиды, бромиды или фториды этих же металлов, NaOH или KOH, а также смеси этих в-в в пропорциях, определяемых желательной т-рой плавления смеси. В непосредственной близости от покрываемой поверхности на расстоянии ∼1 *мм* помещается лист металлич. Ti (по форме, близкой к форме покрываемой поверхности). Ti может вводиться в ванну также в виде порошка, равномерно распределенного в расплавленной ванне-

путем перемешивания или в виде соединений, разлагающихся при т-ре 700° с образованием мелкораздробленного металла. Соотношение неорганич. соли и порошкообразного металла может меняться в широких пределах: от 1 до 100 вес. ч. металла на 10 ч. соли. Покрываемая поверхность выдерживается в расплаве при 700—1000° в течение 2—8 час., после чего она вынимается, охлаждается и отмывается от солей и уменьшается с увеличением расстояния между Ti и покрываемой поверхностью. Толщина покрытий увеличивается с повышением т-ры и времени процесса; обычно она составляет 25 μ. Т-ра процесса зависит от природы покрываемой поверхности. Для получения качеств. покрытий она должна быть ниже т-ры плавления покрываемой поверхности и примерно на 10° ниже т-ры плавления сплава, образующегося между Ti и металлом подкладки. Для Cu оптимальная т-ра 850—800°, для Fe 900—950°. Покрытия очень хорошо сцепляются с подкладкой и могут полироваться до высокого блеска. Ti-покрытия могут наноситься описанным способом на поверхность Cu, Fe, Ni, Co, Ag, их сплавов, бронзу, сталь, фарфор и т. д. Процесс проводится в тиглях обычной формы. Аналогичным образом можно получать покрытия Zr, Hf и U. Процесс дает коррозионностойкие покрытия непосредственно на Fe и стали. З. Соловьева

См. также: Источники тока: окисно-никелевый электрод 22517. Электроосаждение металлов: электролиз Ag из фиксажных р-ров 24629; электроосаждение переходных металлов из сплавов 22497; электрокристаллизация никеля 22499; электроосаждение меди 22500; электроосаждение германия 22501; измерение толщины осадков 22502; электрохим. произ-ва без выделения металлов: электроанализ 23365; электролиз хлоридов 22510; катодное восстановление 3,4,5,6-тетрахлор-N-фталимид 22513; электровосстановление дифосфопиридиннуклеотида 22514; электросинтез органич. соед. 22515; контроль pH 23632; электронный pH-метр 23633.

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

23875. Система $MgO-TiO_2$. Кокко, Массацца (Il sistema $MgO-TiO_2$. Cocco A., Massazza F.), Ceramica, 1956, **11**, № 8, 47—50 (итал.)

На основании исследования системы $MgO-TiO_2$ подтверждено существование соединений $2MgOTiO_2$, $MgOTiO_2$ и MgO_2TiO_2. Второе соединение плавится инконгруентно, образуя $2MgOTiO_2$ и расплав. Приведенные в литературе кривые плавления справедливы с ограничением в области, заключенной между TiO_2 и $MgOTiO_2$. И. Смирнова

23876. Схематическое изображение на плоскости кристаллических решеток на примере шпинели и корунда. Раш (Die schefatische Darstellung der Kristallvernetzung in der Ebene am Beispiel des Spinells und Korunds. Rasch Rudolf), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1954, **87**, № 17, 413—415 (нем.; рез. англ., итал., франц.)

Приведены элементарные рассуждения о типах хим. связи в кристаллич. решетках. Рассмотрена структура SiO_2, состоящая из тетраэдров SiO_4. В решетке SiO_2 связи являются атомными, а не ионными, или имеют промежуточный характер. Тетраэдры могут быть изображены на плоскости в виде валентных штрихов или с помощью точек. Последнее соответствует электронному изображению по правилу октета. Е. Шугам

23877. Минерализующее влияние некоторых добавок на процесс муллитизации. Сообщение II. Назаренко М. Ф., Свириденко В. А., Изв. АН КазССР, сер. горн. дела, металлургии и обогащения, стройматериалов, 1956, № 8, 34—44 (рез. казах.)

Изучался процесс муллитизации смеси γ-глинозема и β-кварца в стехиометрич. соотношении 3 : 2, под действием т-р 1000—1600° и добавок — минерализаторов (М), в кол-ве 0,5—1 мол.% (считая по катиону). В качестве М были использованы фтористые, хлористые и углекислые соли Li, Na, K, Mg, Ca и окислы Zn, B, Cr, Fe, Mn и Ti. Путем определения кол-ва непрореагировавшего β-кварца после обжига смесей при 1000—1400° было установлено, что 1) увеличение времени выдержки с 4 до 6 час. вызывает увеличение кол-ва образовавшегося муллита; 2) степень минерализующего влияния добавок возрастает с уменьшением радиуса катионов; наиболее сильным М являются ионы Li^+ и B^{3+} с наименьшим радиусом (0,78 и 0,20 A). Путем хим. анализа остатка от обработки обожженных при 1500 и 1600° смесей 20%-ным р-ром HF (в течение 18 час. при 18—20°) было установлено, что существуют оптимальные т-ры обжига и длительность выдержки смеси с данным М при высокой т-ре; так, напр., наибольший выход муллита в остатке (98,5%) получен при добавке 0,5 мол.% Li^+ и обжиге смеси на 1500°. Повышение т-ры обжига и увеличение содержания М вызывают уменьшение содержания муллита в обожженной смеси. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 16905. С. Глебов

23878. Влияние растворенных или адсорбированных газов на реакционную способность окислов металлов. Хедвалль (The effects of dissolved or adsorbed inactive gases on the reactivity of oxides. Hedvall J. Arvid), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, 55, № 1, 1—12 (англ.)

Проведены опыты по изучению влияния т-р и среды предварительной термич. обработки (ПТО) модификаций SiO_2 и Al_2O_3 на их реакционную способность, которую количественно оценивали по последующему взаимодействию при нагревании смеси порошков $SiO_2 + CaO$ или $Al_2O_3 + CaO$ при различных т-рах. Опыты были проведены на модификациях SiO_2: кварце, тридимите, кристобалите, кварцевом стекле; ПТО проводилась в среде O_2, SO_2, SO_3, 10% SO_2 + 90% воздуха при т-рах 600 и 900°; на модификациях α γ-Al_2O_3 и на $Al(OH)_3$, предварительно прокаленном при 700° с ПТО в среде O_2 или N_2. Опыты показали, что 1) реакционная способность SiO_2 и Al_2O_3 с CaO зависят от режима ПТО; 2) растворенные или адсорбированные газы различным образом воздействуют на поверхностную активность твердого тела и в соответствии с этим изменяется ход механич., физ. и хим. процессов, протекающих на поверхности исследованных в-в. При обработке порошка Fe_2O_3 в среде O_2 его поверхность становится в 2 раза больше, чем при обработке в среде N_2, однако изменения размеров поверхности не являются единственной причиной изменения реакционной способности в-в. Это подтверждается тем, что в случае, напр., стекла ПТО при различных условиях т-ры и газовой среды значительно изменяет капиллярность поверхности стекла. Результаты опытов могут быть использованы для борьбы с браком или неполадками в произ-ве, которые связаны с влиянием газовой среды. Отмечается также, что влажность воздуха при помоле существенно влияет на эффективность помола полевого шпата и кварца в мельницах; так, напр., увеличение влажности с 0,1 до 1% снижает производительность мельницы на 35%. В. Злочевский

23879. Исследование керамических покрытий. О кристаллах, возникающих в керамических покрытиях. Танака, Като, Хаями (Ceramic Coating に關する硏究. 長時間使用せる Coat 中に析出する結晶について. 田中廣吉, 加藤健, 速水諒三), 大阪工業技術試驗所季報, Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1956, 7, № 2, 98—107 (япон.; рез. англ.)

Приводятся результаты микроскопич. и рентгенографич. исследования структуры кристаллов, возникающих в промежуточном слое между наносимым «вжиганием» керамич. покрытием и металлич. основой. В-ва, отложившиеся в контактной зоне железо — покрытие и показывающие серое окрашивание в отраженном свете и желтовато-коричневое в проходящем, оказались идентичными кристаллами файялита ($2FeO \cdot SiO_2$), которые увеличивались только поблизости от металлич. основы, где восстановительные условия выдерживались благодаря присутствию металлич. Fe. Кристаллы, возникшие в середине слоя покрытия и кажущиеся прозрачными в отраженном свете и черными светонепроницаемыми дендритными в проходящем, оказались кристаллами магнетита (Fe_3O_4). Светлые (иглообразные) кристаллы на внешней поверхности покрытия в проходящем свете казались прозрачными кроваво-красными, таблитчатой формы. Это кристаллы гематита (Fe_2O_3). Ниже кристаллов магнетита и выше кристаллов файялита существуют кристаллы вюстита, отложившиеся на поверхности металлич. Cu при травлении разб. р-ром сульфата Cu. В покрытии, содержащем 13% Cr или 18—8% нержавеющей стали, наблюдаются прозрачные красные кристаллы. Они прозрачные, изумрудно-зеленые в проходящем свете и классифицируются как кристаллы окиси Cr (Cr_2O_3). Обсуждается влияние этих кристаллов на внешний вид покрытия и прочность сцепления между покрытием и металлич. основой. Г. Масленникова

23880. Заметки об исследовательской работе, производстве и образовании в области керамики в Западной Европе. Паск (Observations of ceramic research, production and education in Europe. Pask Joseph A.), Ceram. News, 1956, 5, № 9, 23-24, 41 (англ.)

23881. О Норвежском институте силикатов. Напп (Norwegian Institute has research of interest to ceramists. Knapp William J.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 9, 362 (англ.)

Ин-т силикатов при Норвежском технологическом ин-те (г. Тронхейм) основан в 1950 г. Ин-т занимается изучением поведения и свойств неорганич. материалов при высоких т-рах, термодинамики расплавов неорганич. составов, коррозии огнеупоров, состояния равновесия фаз, строения стекла, гальванич. потенциалов в расплавах солей. И. Михайлова

23882. Конференция по приложениям теории упругости и теории упруго-вязких сред в керамике. Вводная речь. Снеддон (Symposium on elasticity and visco-elasticity in ceramics. Introductory talk. Sneddon Ian N.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1954, 53, № 11, 697—709 (англ.)

23883. Методика гранулометрического анализа. Дал (Methodiek van de granulometrische analyse. Dal P. H.), Klei, 1956, 6, № 7, 283—292, 295—297 (голл.)

Рассмотрена существующая методика гранулометрич. анализа глин пипеточным способом. Рекомендуется: применять конц-ию суспензии ~25 *г/л*, для удаления гуминовых в-в окислять NaOBr, $CaCO_3$, удалять 0,05 н. HCl, пептизировать конц. р-ром NaCl и отмывать водой от избытка соли.

Библ. 41 назв. К. Герцфельд

23884. Седиментационный объем глин. Пейт, Нобл, Клус (The sedimentation volume of clay. Pate K., Noble W., Clews F. H.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, 55, № 2, 140—156 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 1558.

23885. Прибор для термогравиметрического анализа. Хайатт, Катлер, Уодсуэрт (An apparatus for thermogravimetric analyses. Hyatt Edmond P., Cutler Ivan B., Wadsworth Milton E.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 5, 180—181 (англ.)

Описан прибор с автоматич. записью кривых для термогравиметрич. изучения глин, доломитов и отдельных минералов. Навеска образца подвешена к одной из чашек точных весов, коромысло которых автоматически уравновешивается цепью; навеска нагревается в печи сопротивления с канталовым нагревателем и цирконовой трубкой; т-ра нагрева ~800°. А. Новиков

23886. Современные методы исследований керамических материалов. Фадеева В., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 9, 20—22

Краткий очерк. А. Говоров

23887. Синтез фторобериллатной модели двойного метасиликата кальция и бария. Торопов Н. А., Бондарь И. А., Сб. науч. работ по химии и технол. силикатов. М., Промстройиздат, 1956, 20—23

Авторами установлено существование в системе $NaF — KF — BeF_2$ соединения $2NaF \cdot KF \cdot 3BeF_2$, являющегося фторобериллатным аналогом соединения $2CaO \cdot BaO \cdot 3SiO_2$, существующего в системе $CaO — BaO — SiO_2$. Исходные материалы для синтеза фторобериллатов сплавлялись в Pt-тигле и отливали расплав в изложницу. При исследовании применялся метод закалки с последующим изучением под микроскопом, рентгеновский анализ, определение уд. весов, дифференциальный термоанализ. Определение низких показателей преломления фторобериллатов производилось при помощи специально изготовленной серии смесей воды или метилового спирта с глицерином. Рассчитанные значения межплоскостных расстояний решетки указывают на однотипную кристаллич. структуру обоих соединений. А. Говоров

23888. Пластичность глин, каолинов и керамических масс. III. Теоретическое изучение различных способов изменения пластичности. Леон-Марото. IV. Результаты опытов с различными добавками с целью изменения пластичности. Леон, Вильялобос, Эррерос (Plasticidad de las arcillas, caolines y pastas cerámicas. III — Estudio teórico sobre las diferentes formas de modificar la plasticidad. León Maroto Andrés), IV — Resultados experimentales obtenidos con distintas sustancias para modificar la plasticidad. León Andrés, Villalobos Carmen, Herreros Margarita), Jon, 1956, 16, № 174, 3—10; № 179, 340—349 (исп.)

III. Рассмотрены вопросы, относящиеся к литью глиняных, каолиновых и других керамич. суспензий. В числе главнейших факторов, от которых зависит стабильность суспензий, рассмотрены: размер частиц, форма и агрегация частиц (каолинита, монтмориллонита, иллита), обмен ионов, влияние кол-ва воды и наличие в глинах посторонних включений (главным образом, органич.). Изложена известная электрохим. теория флоккуляции и пептизации глиняных суспензий. Двойной слой заряженных ионов образует электрич. конденсатор, потенциал которого выражается ф-лой: $Z = 4\pi\ ed/D$, где d — плотность заряда на поверхности частицы, d — толщина двойного слоя, D — диэлектрич. постоянная среды. Двойной слой заряженных ионов препятствует агломерации частиц; для стабилизации суспензии следует иметь в ней высокую конц-ию ионов, что соответствует высокому

значению Z в ф-ле. Рассмотрено влияние анионов и катионов различных в-в и обменных р-ций на пептизацию и флоккуляцию глинистых в-в в суспензиях. И. Крауз

IV. В Мадридской высшей керамич. школе было выяснено влияние на пластичность испанских каолинов 5 разновидностей, одной огнеупорной глины и 4 керамич. масс небольших добавок следующих в-в: Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$, Na_2SiO_3, NaOH, CaO, $Al_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3 + CaO$, бентонита, танната Na, глицерина, альмидона, желатины, альгината Na, карбометилцеллюлозы и бисульфатных р-ров. Добавки вводили в кол-вах 0—2% (на сухое в-во), большей частью — 0,1—0,55%, в жидкую водн. суспензию глин, каолинов и масс. Затем суспензию высушивали, размалывали, просеивали через сито 0,35 *мм*, формовали в шарики и определяли их числа пластичности по методу Земятченского. Была также определена скорость дегидратации суспензий методом осаждения на гипсовых стержнях диам. 3 *см*, длиной 12,5 *см*. Наилучшими дефлоккулянтами были признаны Na_2CO_3, Na_2SiO_3, бентонит, альгинат Na и бисульфатные р-ры. Повышение пластичности глин и масс одновременно повышает скорость водоотдачи суспензий. Сообщение II см. Jon, 1952, 133. С. Глебов

См. также: Определение Al_2O_3 в силикатах 23415

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

23889. Соотношение между кислотностью и основностью в стекольных системах. Уэйл (Acid-base relationship in glass systems. Weyl W. A.), Glass Ind., 1956, **37**, № 5, 264—269, 286, 288 (англ.)

Развиваются новые представления о соотношении между основностью и кислотностью, которые могут быть распространены, по мнению автора, на водн. р-ры, расплавы солей, стекла и твердые в-ва. Кислые стекла, как правило, более устойчивы к действию воды и к расстекловыванию. Повышение содержания щел. окислов делает стекло более легкоплавким, но ухудшает хим. стойкость его. Кислотность и основность водн. р-ров рассматриваются с точки зрения координационной теории и определяются числом анионов, окружающих или защищающих какой-либо катион. Кислотность системы трактуется как свойство, обратно пропорциональное степени защищенности ее катионов. Полное окружение, т. е. полная защищенность, характерная для таких молекул, как CCl_4 или SF_6, означает нулевую кислотность. Под обычным стеклом понимают стандартное стекло состава $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Стекла с более высоким содержанием кремнезема названы «кислыми», а с меньшим содержанием кремнезема — «основными». Установлено, что элементы, образующие различные степени окисления, могут давать к-ты, находясь в высшей степени окисления, и основания, находясь в состоянии низшей валентности. В расплавах солей, в шлаках и стеклах кислотность соответствует степени, с которой анионы уплотняются под действием положительно заряженного поля. Кислотность этих систем обратно пропорциональна поляризуемости анионов. С практич. точки зрения окисные системы являются наиболее важными. Поэтому ионы O^{2-} следует рассматривать как центры, в связи с которыми можно развивать концепцию кислотности — основности применительно к стеклам и другим системам из чистых окислов. А. Бережной

23890. Соотношение между кислотностью и основностью в стекольных системах. Усовершенствование электрода, находящегося в окислительной атмосфере, для измерений кислотно-щелочных свойств стекол. Форленд, Тасиро (Acid-base relationship in glass systems. Development of an oxygen electrode for measurements of acid-base properties of glasses. Forland Tormod, Tashiro Megumi), Glass Ind., 1956, **37**, № 7, 381—385, 399, 402 (англ.)

Измерялась э.д.с. ячейки, состоящей из двух серебряных электродов, находившихся в атмосфере воздуха; в качестве электролита служили в каждом опыте 2 стекла различного хим. состава. Величины измеренных э.д.с. находились в зависимости от относительной основности 2 стекол. За меру основности натриево-силикатного стекла принималась активность или парц. свободная энергия Na_2O. Установлено, что основность постепенно уменьшалась с возрастанием отношения SiO_2/Na_2O, и различие в основности 2 стекол увеличивалось с повышением т-ры. Натриево-силикатное стекло содержит 2 типа кислородных ионов. Это «мостикообразующие» ионы O^{2-}, каждый из которых связан с двумя ионами Si^{4+} в группе $Si^{4+}O^{2-}Si^{4+}$, и ионы O^{2-}, не образующие мостики, каждый из которых связан только с одним ионом Si^{4+} и ионом Na^+ в группе $Si^{4+}O^{2-}Si^{4+}$. Изменение относительной основности в зависимости от т-ры находилось в соответствии с энтропией смеси этих 2 типов ионов O^{2-}. Э.д.с. ячейки с натриево-силикатным стеклом при введении в него MgO оказалась независимой от т-ры. Это указывает на то, что энтропия смеси ионов кислорода, образующих и не образующих мостики, равна нулю или очень мала для стекол, содержащих MgO. Введение ионов Mg^{2+} или Ba^{2+} в стекло состава $Na_2O \cdot 3SiO_2$ очень сильно уменьшало основность стекла. Добавки MgO к натриево-силикатному или натриево-боратному стеклу уменьшает его основность даже в большей степени, чем добавка такого же кол-ва SiO_2 или B_2O_3. Это объясняется предположением, что ионы Mg^{2+} или Ba^{2+} окружены большим кол-вом ионов O^{2-}, не образующих мостики. Эти ионы сильно уплотнены ионами щел.-зем. металлов, вызывающих понижение основности системы. На изменение основности оказывает большое влияние прочность электростатич. связей между щел.-зем. ионом и ионами O^{2-}, не образующими мостики, и координационное число щел.-зем. иона. В серии стекол состава $Na_2O \cdot RO \cdot 5SiO_2$(R — Mg, Ca или Ba) основность уменьшалась в такой последовательности: бариевое стекло > кальциевое стекло > магниевое стекло. Измерялась э.д.с. ячеек из двух стекол, содержащих смеси ионов Na^+ и K^+. Ячейки из стекол состава $Na_2O \cdot 3SiO_2$ и $(1 - x)Na_2O \cdot xK_2O \cdot 3SiO_2$ обнаружили резко выраженный максимум в э.д.с. как функции x, что автор объясняет различием в числах переноса ионов Na^+ и K^+. А. Бережной

23891. Динактивные пары жидкостей. Их поведение и практическое значение для стекловарения. Иебсен-Марведель (Dynaktive Flüssigkeitspaare. Ihr Verhalten und ihre praktische Bedeutung für die Glasschmelze. Jebsen-Marwedel Hans), Glastechn. Ber., 1956, **29**, № 6, 233—238 (нем.; рез. англ., франц.)

«Динактивными» автор называет растворимые друг в друге жидкости, для которых изменения плотности g и поверхностного натяжения σ отвечают условию: $(g_1 - g_2)(\sigma_1 - \sigma_2) < 0$. Уменьшение поверхностной энергии одной из жидкостей на границе их раздела приводит к образованию гидродинамич. завихрения, обусловленного действием молекулярных сил и вызывающего односторонне направленный процесс перемешивания. На паре модельных жидкостей вода — уксусная к-та изучены примеры, имеющие, по мнению автора, практич. значение для технологии стекловарения

и объясняющие, напр., явление сильной эрозии на границе раздела стекломасса — огнеупор, поведение газовых пузырей, способствующее перемешиванию стекла, образование дыр в огнеупорном материале под действием вихревого движения пузырей. Свиль, имеющая меньший уд. вес, но большее поверхностное натяжение, чем основная масса стекла, стремится под действием возникающих центростремительных сил принять шарообразную форму и тем самым препятствует гомогенизации стекломассы. Если же уд. вес свили больше, а поверхностное натяжение меньше, чем у основного стекла, то свиль под действием центробежных сил стремится растянуться, что ускоряет ее растворение и способствует гомогенизации. А. Бережной

23892. **Стекла с окислами сурьмы. Хедден, Кинг** (Antimony oxide glasses. Hedden Walter A., King Burnham W.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 6, 218—222 (англ.)

Исследованием определены границы стеклообразования в системе $R_2O — Al_2O_3 — Sb_2O_3$, где R_2O это K_2O или Na_2O, взятые отдельно или в комбинации друг с другом. Наиболее прозрачные стекла получались, когда эти окислы вводились совместно в следующем соотношении: 0,25 моль Na_2O и 0,75 моль K_2O. Составы прозрачных стекол колебались в пределах (в %): Sb_2O_3 53,78, Al_2O_3 7—21, R_2O 12—26. Установлено, что светопропускаемость этих стекол в области длин волн 3,7—6,2 μ больше, чем у кварцевого и у обычных натриево-кальциево-силикатных стекол. Добавка красителей окрашивала эти стекла в те же цвета, что и обычные силикатные стекла, за исключением Fe_2O_3, введение которого в кол-ве от 2 до 3% сообщает стеклу темно-коричневый цвет. Пропускаемость в ИК-части спектра в области 3,0—6,2 μ не изменялась в присутствии небольших кол-в красителей. Коэфф. термич. расширения, измеренный для всех стекол в области т-р 25—250°, был равен в среднем $12{,}0 \cdot 10^{-6}$. Показатель преломления изменялся от 1,76 до 1,72. А. Бережной

23893. **Применение пылевидного кварца в стекольной промышленности. Жилин А. И.,** Стекло и керамика, 1956, № 9, 26—27

Увеличение дисперсности шихты значительно ускоряет процесс варки стекла. Автор использовал для варки стекла вместо кварцевого песка тонкодисперсное природное сырье — пылевидный кварц Алапаевского месторождения, содержащий 0,1% Fe_2O_3. Стекло, по составу близкое к оконному, получалось бесцветным, без пузырей и мошки. Пылевидный кварц легко поддается обогащению механич. и хим. методами и по своему хим. составу вполне пригоден для варки стекла. А. Бережной

23894. **Теория и практика применения второстепенных компонентов в стеклах. Уэйкер** (The theory and practice concerning the use of minor constituents in glass. Wiker Richard M.), Glass Ind., 1956, 37, № 8, 435—436, 468, 470 (англ.)

Описывается влияние второстепенных компонентов, кол-во которых в шихте составляет ~1% или менее, на осветление, плавку, хим. устойчивость, соляризацию, окрашивание и обесцвечивание стекла (С). Для осветления применяются трехокись Sb и As, хлориды, сульфаты и йодиды. Кол-во трехокиси As или Sb составляет от 0,25% до 1,0% в зависимости от типа С, т-ры плавки, кол-ва боя и поверхностного натяжения. Иногда в бесщел. С вводятся пятиокись As или Sb. Остаток Sb или As в С может вызвать его потемнение при обработке в восстановительной среде и нежелателен в случае применения С для медицинских целей. В этом случае применяют хлориды ~1,5%. Остатки хлоридов в С могут также вызывать окрашивание при огневой обработке и отжиге. Йодистый К или Na применяются для осветления легкоплавких С. Для кальциевых С в качестве осветлителей применяются сульфаты Na или Ba. Кол-во удержанного в С сульфата зависит от условий плавки, т-ры и поверхностного натяжения. Хорошими осветлителями являются красители: сульфид Cd, окись Cu и окись Ca. На осветление оказывают значительное влияние небольшие добавки фторидов и B_2O_3, которые понижают вязкость при высокой т-ре. Фториды, вероятно, действуют еще и химически на осветление С. Для ускорения плавки стекломассы вводят добавки B_2O_3, фторидов, окиси Li, окиси Ba. TiO_2 уменьшает вязкость С при высоких т-рах. Хим. стойкость увеличивается при добавлении 0,5—1% B_2O_3, нескольких % окиси Al. Под действием солнечных лучей, света ртутных и флуоресцентных ламп С окрашивается. Стойкость к соляризации увеличивают добавки Ti, Sb и Pb. Однако эти добавки нельзя применять в С для озонирующих ламп, так как такие С поглощают наиболее ценную коротковолновую часть спектра. Н. Павлушкин

23895. **Химико-петрографическое исследование некоторых новообразований в промышленных стеклах. Безбородов М. А., Шарай В. Н.,** Сб. науч. работ. Белорус. политехн. ин-т, 1956, № 55, 54—63

Описаны случаи образования кристаллов в оконном стекле. В одном случае обнаружены червеобразные включения светло-коричневого цвета с шаровидными утолщениями на одном конце. Размер новообразований достигал 1,5—2 *см* в длину и 0,3—0,4 *см* в ширину. Минералогич. анализ камня показал, что он образовался из муллитового огнеупора, переродженного до корунда в его центральной части. Реакционная кайма из алюмосиликата типа нефелина возникла в результате взаимодействия глиноземистого камня со стекломассой, содержащей щелочи. Шпинель образовался также на периферии камня в процессе взаимодействия глинозема камня и окиси Mg из стекломассы. В оконном стекле обнаружены пороки в виде очень мелких зеленых кристаллов размером 0,3—0,6 *мм* в длину, которые в результате анализа отнесены к минералу эгирин-авгиту. Крупное включение в утолщенном листовом стекле имело размеры 5,5 *см* в длину и 1 *см* в ширину и в результате анализа отнесено к девитриту. Вблизи от холодильника в подмашинном канале обнаружен кристобалит. Описаны также случаи образования камней в ампульном и малощел. стекле. В первом случае обнаружен кристобалит или кристобалитизированный тридимит, во втором — плагиоклаз. Даны хим. анализы кристаллич. включений в описанных стеклах. Н. Павлушкин

23896. **Опыт изготовления высококремнеземистого стекла в Китайской Народной Республике. Будников П. П., Барзаковский В. П.,** Стекло и керамика, 1956, № 9, 31—32

Описывается опытное произ-во стекла (С), содержащего SiO_2 95—96%. Это С, называемое «викор» и «кварцоид», получают кислотным выщелачиванием изделия натриево-боросиликатного С толщиной 1,5—2,0 *мм* с последующим спеканием образовавшегося пористого продукта при 980—1000°. С отличается высокой термостойкостью, хим. стойкость С значительно выше, чем С пирекс. В. Клыкова

23897. **Варка борных стекол. Бэрбулеску** (Topirea sticlei tehnice cu conţinut de B_2O_3 impune folosirea unor retractare speciale. Bărbulescu C), Ind. usoara, 1956, 3, № 8, 335—337 (рум.; рез. рус., нем.)

На основании ряда данных, проверенных опытным путем, рекомендуется применять для плавки борных стекол брусья из плавленого кварца, вместо брусьев, содержащих Al_2O_3. И. Михайлова

23898. **Влияние некоторых органических жидкостей на прочность стекла. Мурти, Тули** (Effect of certain organic liquids on strength of glass. Moorthy

V. K., Tooley F. V.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 6, 215—217 (англ.)

Исследовалось влияние некоторых одноосновных спиртов и других неводн. жидкостей на прочность стекла состава (в %): SiO_2 73, Na_2O 17, CaO 5, MgO 4, Al_2O_3 1. Исследуемые образцы стекла в виде нитей диам. 0,25—0,30 *мм* и длиной до 127 *мм* испытывались на растяжении в различных органич. жидкостях. Установлено, что прочность свежеприготовленных образцов была ниже при испытаниях в воде, чем на воздухе. Во всех случаях, кроме одного (нитробензол), прочность в органич. жидкостях была выше прочности в воде. Хим. природа жидкости, находящейся в соприкосновении с поверхностью стекла, оказывает заметное влияние на его прочность. Наиболее высокие значения прочности были получены при испытаниях в спиртах с малым мол. весом, а наиболее низкие — в других более инертных жидкостях. Высказано предположение, что прочность стекла понижается с уменьшением длины линейных цепочек одноосновных спиртов, находящихся в контакте с поверхностью стекла. При применении спиртов увеличение прочности составляло от 36 до 19%; для гептана, бензина и толуола — 10%. Полярные жидкости оказывают бо́льшее влияние на прочность стекла, чем неполярные. На этом основании автор считает, что, хотя изменения прочности стекла могут быть результатом совместного воздействия физ. и хим. факторов, все же хим. фактор является преобладающим. Опытами установлено повышение прочности стекла на 39% после выдерживания образцов в воде в течение 48 час. при 60°. Благоприятное влияние метилового, этилового, пропилового и других спиртов на прочность стекла объясняется их способностью легко проникать в трещины и соединять ненасыщ. атомы кислорода на поверхности стекла мостиками посредством водородных связей. Выдерживание образцов в нитробензоле приводило к уменьшению прочности стекла на 10%, что объясняется ограниченной растворимостью в воде и большим общим объемом молекулы нитробензола. Полярный характер жидкости, мол. объем и растворимость в воде являются основными факторами, определяющими ее влияние на прочность. А. Бережной

23899. Применение оптического метода для определения загрязнений в измельченных прозрачных веществах. Шольц (Použití methody Schroeder van der Kolkovy pro zjištění nečistot v drtích průhledných látek. Šolc Ivan), Chem. průmysl, 1956, 6, № 4, 163 (чеш.)

Предложен иммерсионный метод определения коэфф. преломления для обнаружения загрязнений в прозрачных измельченных в-вах. При исследованиях употребляют монохроматич. свет, поглощение которого исследуемым в-вом минимально. Приведен пример обнаружения стекла в алмазном шлифовальном порошке. Н. Туркевич

23900. Волокно и ткань из стекла. Попов (La fibra y el tejido de vidrio. Popow K.), Ind. minera. Técn. inform., 1956, 1, № 4—6, 23—30 (исп.)

Описаны методы произ-ва стеклянного волокна (СВ), произ-во и применение стеклянной шерсти, тканей (СТ), пеностекла (ПС) и других стекломатериалов. Стеклянная нить имеет $\sigma_{раст}$ 200—400 *кг/мм²*, кварцевая до 2500 против 40—100 *кг/мм²* для стали, 44—73 *кг/м²* для натурального шелка. Об. вес. СВ 100—150 *г/см³*, коэфф. теплопроводности 0,04—0,05 *ккал/м град час*, гигроскопичность 0,2%, т-ра применения 250°. СВ особенно широко используется в строительной пром-сти. Приведены данные по произ-ву и применению кремнеорганич. соединений для пропитки цемента, пористых строительных материалов (гипсовых деталей), бумаги, СТ для электроизоляции и других целей. У силиконовых электроизоляционных материалов tg ρ = 0,005—0,007, тогда как у лучших формальдегидных смол tg σ = 0,01. Приведены свойства ПС: об. в. 0,1—0,6 *г/см³*, коэфф. теплопроводности 0,031—0,150 *ккал/м град час*, $\sigma_{сж}$ 8—150 *кг/см²* и перспективы применения ПС в строительной пром-сти. Кратко сообщаются данные о пьезоэлектрич. свойствах кварца. С. Глебов

23901. Упрочнение стекла закалкой. Китайгородский И. И., Инденбом В. Л., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 5, 843—845

Теоретически исследовав вопрос о существовании «технич. предела закалки» стекла, авторы пришли к выводу, что разрыв между теоретич. и технич. пределом закалки не существует. Зависимость степени закалки от интенсивности теплообмена, характеризуемой критерием Био Bi — *ha* (*h* — относительный коэфф. поверхностной теплоотдачи, *a* — полутолщина пластины), выражается следующей ф-лой: $\varphi = 1 - \sin\delta/\delta$, где δ — первый корень ур-ния $\delta \operatorname{tg} \delta = Bi$. Из приведенного ур-ния следует, что предельная степень закалки при $Bi = \infty$ равна не 0,617, как установлено Г. М. Бартеневым, а $\varphi_{макс} = 1 - 2/\pi \cong 0{,}3634$. Достигнутые в настоящее время степени закалки соответствуют Bi = 5,3, и для дальнейшего увеличения степени закалки на 15% интенсивность теплообмена необходимо увеличить вдвое. Прочность закаленного стекла определяется напряжениями на его поверхности, измерять которые рекомендуется по изменению степени закалки при последовательном сошлифовывании поверхностных слоев. По мнению авторов, возможности упрочнения стекла закалкой далеко не исчерпаны. На основе дальнейшего усовершенствования закалочных устройств возможно разработать технологию усиленной закалки стекла. А. Бережной

23902. Исследование напряжений в зацементированных стеклянных плитках. Царицын М. А., Богданова Г. С., Стекло и керамика, 1956, № 9, 15—18

Проведено исследование напряжений, возникающих в стеклянных плитках, заделанных в цементные р-ры разного состава. Установлено, что напряжения в плитках быстро нарастали в течение 10—15 дней с момента заделывания их в вяжущие р-ры, после чего напряжения уменьшались или увеличивались. Р-ры, содержавшие небольшое кол-во отощающих материалов, вызывали в стекле сильные напряжения, приводившие к разрушению образцов. При применении р-ров с большим кол-вом отощающих материалов значительных напряжений в образцах не наблюдалось и растрескивание стекла не происходило. Плитка, заделанная в цементный р-р, подвергается воздействию изгибающих усилий. Сближение коэфф. расширения вяжущего и стекла не уменьшало величины возникающих в плитке напряжений. Так, напр., р-ры с коэфф. расширения, близким к таковому для стекла, вызывали в стекле наибольшие напряжения. Авторы пришли к выводу, что различие в коэфф. расширения не является причиной возникновения в плитках разрушающих напряжений. Наблюдениями установлено, что в случае крепления стеклянных плиток на р-рах, не вызывавших в них напряжений > 80—100 *мμ* на 1 *см* хода, растрескивание стеклянной облицовки не происходило. При креплении плиток на р-рах с небольшим кол-вом отощающих материалов в стекле возникали разрушающие усилия, приводившие к массовому растрескиванию плиток. А. Бережной

23903. Упаковка изделий из стекла. Фридман (Keeping your glass chipment insurable. Friedman

W a l t e r F.), Glass Packer, 1956, **35**, № 8, 42—44 (англ.)

Разбираются некоторые способы лабор. испытаний качества упаковки стеклянных изделий. Контейнер испытывался на встряхивание в спец. вибрационной машине, на ударное воздействие на наклонной плоскости и пр. Указывается, что «мягкие» гармониковидные перегородки между изделиями показали лучшие результаты по сравнению с жесткими фибровыми перегородками. С. Крашенинников

23904. Получение цветной глазури для фаянсовых плиток из местного сырья. Г е о р г и е в (Получаване на цветни глазури за фаянсови плочки от местни суровини. Г е о р г и е в Г. А.), Лека промишленост, 1956, **5**, № 3, 23—25 (болг.)

Для получения цветной глазури в качестве красителей были использованы окислы Co и Cr, хроматы Pb, Ba и Zn, фосфаты Fe и Mn, ряд руд и минералов. Материалы прибавлялись к глазури в различных соотношениях. В результате исследования найдено, что красивый цвет глазури придают не только чистые окислы материалов, но и некоторые горные породы: андезито-базальтовые и амфиболовые габбро, хромовая и марганцевая руды. При добавлении различных кол-в хромовой руды цвет глазури изменяется от светло-розового до ярко-зеленого. Различные комбинации хромовой руды с базальтом, глиной или марганцевой рудой дают цвета от густо-черного, до зеленого или коричневого. Марганцевая руда дает глазурь от цвета слоновой кости до коричневого. Добавка рутила придает этой глазури чистоту цвета. Очень хороший черный цвет получается при добавлении к базальтовой глазури смеси равных кол-в сульфатов Fe, Ni и Co в кол-вах, не превышающих 0,5 вес. ч. на 100 вес. ч. глазури. Небольшие добавки урановой руды дают светло-зеленый цвет, почти такой же цвет дает и ферроцианид Cu. Глазури с глиной из Главанана и с трынской красной пластичной глиной имеют почти вишневый цвет. В. Рыжиков

23905. О влиянии окиси лития на керамическую глазурь. Сообщение I. О свинцовой глазури с температурой варки 1300—1320°. Ч и н и (Sull'effetto della introduzione dell'ossido di litio nelle vetrine ceramiche. Nota № 1: Su una vetrina piombica cuociente al cono 011—010. C i n i L e o p o l d o), Ceramica, 1956, **11**, № 9, 69—72 (итал.)

Произведены опыты по замене PbO в фаянсовой глазури (Г) на Li_2O. Исходная Г имела состав (мол.%): PbO 40,34, B_2O_3 5,88, SiO_2 48,66, Na_2O 3,27, Al_2O_3 6,08, CaO 2,89, F 1,12; т. пл. 880—900°. Замену PbO на Li_2O производили на 1 : 6, 1 : 4, 1 : 3, 1 : 2 и полностью. Пять опытных и 1 исходная Г были фриттованы, размолоты до остатка 2—3% на сите с 1100 *отв/см²*. Для Г определяли: т-ры плавления, растекания (с помощью микроскопа), блеск, устойчивость Г покрытия на фаянсовом черепке в автоклаве и снимали дилатометрич. кривые по Шевенару. Выяснено, что замена $^1/_3$ PbO на Li_2O снижает т-ру плавления Г до 800°, повышает коэфф. расширения, но снижает блеск и устойчивость при автоклавной обработке. В ряде случаев Li_2O может заменить PbO в Г с успехом. С. Глебов

23906. Устойчивость кислотоупорных красных фарфоровидных эмалей. Д у н, К у к (Stability of acid-resistant red porcelain enamels. T u n g R e y C., C o o k R a l p h L.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 10, 496—500 (англ.)

Исследовано влияние Al_2O_3, Na_2O, K_2O и фтористых соединений на кислотостойкость и устойчивость окраски красных кислотоупорных эмалей. Установлено, что наибольшую кислотостойкость имеют эмали, не содержащие Al_2O_3 и фтористых соединений. Увеличение содержания фтористых соединений способствует повышению устойчивости красной окраски эмалей, причем введение этих соединений при плавке более эффективно, чем добавка их при помоле. В. Баландина

23907. Получение титановых покровных эмалей. М е р к е р (Hinweise für die Herstellung von Titan-Deckemails. M ä r k e r R u d o l f), Silikattechnik, 1954, **5**, № 9, 385—386 (нем.)

23908. Эмалирование алюминия и его сплавов. М е р к е р (Das Emaillieren von Aluminium und seinen Legierungen. M ä r k e r R u d o l f), Silikattechnik, 1954, **5**, № 11, 462—464 (нем.)

Обзор. Библ. 35 назв.

23909. О шелушении и вспучивании эмали при эмалировании санитарных изделий из чугуна. Е р о х и н (Против олющването и кипването на емайла при емайлиране на санитарен чугун. Е р о х и н А.), Лека промишленост, 1956, **5**, № 6, 21—24 (болг.)

Главной причиной шелушения эмали является применение плохого грунта (Г), в результате чего эмаль плохо сцепляется с чугуном (Ч). Причиной появления пузырей является остекловывание Г, который не пропускает газов, растворенных в Ч и выделяющихся при нагревании. Устранить эти дефекты можно разными путями: увеличением интервала спекания Г, улучшением сцепления эмали с металлом и уменьшением кол-ва адсорбированных Ч газов (главным образом водорода). Установлено, что введение элементарной серы в Г сильно улучшает качество эмали, увеличивает сцепление и расширяет интервал спекания Г, хотя это и противоречит требованию миним. содержания серы в эмалируемом Ч. Для уменьшения кол-ва адсорбированного Ч водорода рекомендуются несколько способов, как, напр., введение в Ч небольших кол-в легирующих добавок, увеличение т-ры литья, литье под вакуумом и т. д. Обработку Ч перед эмалированием лучше всего проводить не хим. (травление), а пескоструйную, так как хим. обработка увеличивает кол-во адсорбированного водорода. В. Рыжиков

23910. Эффективность косвенного измерения толщины слоя эмали. М о н т о р о, Л о с с а, Д ж у с с а н и, Д ж у с с а н и (Efficacia della misura indiretta di spessore nel rivestimento di smaltatura. M o n t o r o V., L o s s a E., G i u s s a n i A., G i u s s a n i E.), Fonderia ital., 1956, **5**, № 7, 269—271 (итал.)

На одном из итальянских з-дов был использован косвенный радиографич. метод определения толщины слоя эмали (Э) на чугунных ваннах весом ~ 90 *кг*, общая поверхность ~ 223 *дм²*; точность измерения ± 0,1 *мм*. Поверхность ванн была условно разделена на 10 участков; для каждого определяли наличие дефектов Э. Число обследованных ванн составило 1000 шт. На 57 шт. для каждого из 10 участков была определена средняя толщина Э. Наибольшее число дефектов Э наблюдалось на сильно наклонных стенках ванн, где толщина Э была < 1 *мм*, редко 1,15 *мм* вследствие стекания Э на дно при обжиге; толщина Э на дне ванн 1,2—1,7 *мм*. Основной причиной брака Э является недостаточная очистка поверхности литых ванн перед эмалировкой; толщина Э не должна выходить из пределов 1—1,4 *мм*. С. Глебов

23911 П. Состав шихты для оптических стекол М и я к э, К у в а я м а (光學硝子. 三宅源一郎，桑山重男)[富士寫眞フイルム株式會社, Fuji Shashin Fuirumi Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 229, 21.01.55

Состав шихты (в %% к весу): SiO_2 11—21, BaO 12,7—35, Ta_2O_5 10—20, B_2O_3 10—20, La_2O_3 10—20, ThO_2 11—14. В случае необходимости могут быть добавлены ZnO до 4% и ZrO_2 до 8%. Ta_2O_5 может быть заменен PbO; при замене Ta_2O_5 окисью Pb показатель преломления (n_D) и число Аббе (ν) возрастают; при т-ре

1100° наблюдается расстекловывание. Когда для плавки стекла пользуются Pt-тиглями, такая замена Ta_2O_5 на PbO приводит к довольно большому износу Pt. Примерные составы образцов стекол (в %% по весу):

SiO_2	15,5	15,5	15,5	11,5
BaO	35,0	25,0	21,0	15,0
Ta_2O_5	10,5	10,5	14,5	13,0
B_2O_3	15,5	15,5	15,5	19,5
La_2O_3	10,0	20,5	20,0	18,0
ThO_2	13,5	13,5	13,5	13,5
ZnO	—	—	—	2,5
ZrO_2	—	—	—	7,0
n_D	1,7109	1,7233	1,7308	1,7470
ν	50,0	49,4	48,1	45,9

З. Завьялов

23912 П. Усовершенствование полировки стекла. Лавердисс (Perfectionnements au doucissage du verre. Laverdisse E.) [Les Glaceries de la Sambre Soc. An.]. Франц. пат. 1072855, 16.09.54 [Verres et réfract., 1955, 9, № 1, 16 (франц.)]

Внутри вала нижнего полировальника (П) проходит полый вал (ПВ), находящийся в зацеплении с приводом П и вращающийся быстрее П. ПВ заканчивается конусом с лопастями. Внутри ПВ проходит трубка для подачи абразива, который, попадая на лопасти конуса, разбрасывается по стеклу. Аналогично устроена подача абразива в верхнем П. З. Хаимский

23913 П. Метод и аппаратура для гнутья и закалки листового стекла (Procédé et dispositif de cintrage et de trempe des feuilles de verre) [Libbey-Owens-Ford Glass Co.]. Франц. пат. 1080615, 10.12.54 [Verres et rèfract., 1955, 9, № 2, 102 (франц.)]

Установка состоит из конвейера, образующего замкнутый цикл с последовательно соединенными печью с рольгангом и камерой для закалки с цепным транспортером, в которую воздух подается вентилятором. Перед печью форму загружают листовым стеклом, которое нагревается и принимает очертания формы. После камеры закалки изогнутое стекло снимают и форма возвращается по конвейеру на загрузку.

З. Хаимский

23914 П. Усовершенствование производства плоского стекла в виде непрерывной ленты. Уинн, Наттал (Perfectionnements apportés à la fabrication du verre plat sous forme de ruban continu. Wynne Hubert C., Nuttal James R. I.) [Pilkington Brothers Ltd]. Франц. пат. 1080868, 14.12.54 [Verres et rêfract., 1955, 9, № 2, 102—103 (франц.)]

Предлагается устройство для получения гладкой поверхности стекла, по крайней мере с одной стороны, за счет равномерного охлаждения верхней поверхности ленты, выходящей из печи. Для этой цели верхний валик заменен 2 валиками, которые придерживают ленту только по краям. Для улучшения оптики нижней поверхности ленту пропускают через печь, где стекло размягчается с поверхности, после чего оно равномерно охлаждается на газовой подушке.

З. Хаимский

23915 П. Уравновешивающее приспособление для гнутья стекол (Dispositif équilibreur pour le cintrage des glaces) [Soc. Ame des Anciens Etbs Panhard & Levassor]. Франц. пат. 1074107, 1.10.54 [Verres et réfract., 1955, 9, № 1, 21 (франц.)]

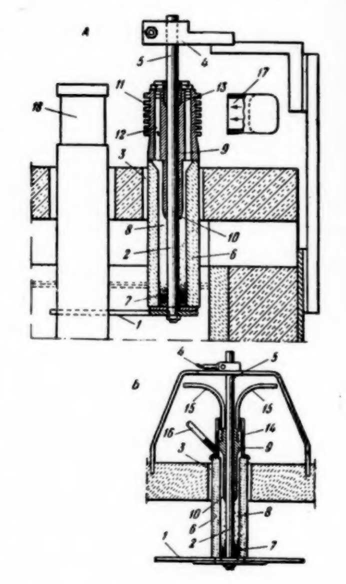
В центре станины приспособления на осях зацеплены 2 рычага, вторые концы которых изогнуты под прямым углом для захвата листа стекла. Центр тяжести листа, благодаря зубчатому зацеплению рычагов, лежит в вертикальной плоскости, проходящей через линию зацепления. Таким образом, при установке приспособления в печь лист изгибается симметрично. З. Хаимский

23916 П. Машина для завершающей обработки полых стеклянных изделий. Кукле (Procédé et machine pour la finition des corps creux en verre. Couquelet D.). Франц. пат. 1074256, 4.10.54 [Verres et réfract., 1955, 9, № 1, 20—21 (франц.)]

В машине для окончательной обработки ампул они перемещаются от одной операции к другой с помощью 2 стержней, имеющих возвратно-поступательное движение. Машина производит надрез горлышка с помощью диска из карбида W, отлом в месте надреза легким ударом молотка, оплавление и расширение горлышка и калибровку. З. Хаимский

23917 П. Установка электрода в стекловаренной печи. Ханн (Electrically heated glass furnaces. Hann D. G.). Англ. пат. 735222, 17.08.55

В печи, в которой варка стекла происходит за счет прямого нагрева в межэлектродном пространстве, электродный узел состоит (см. рис. А) из электрода *1*, смонтированного на электропроводном стержне *2*. Оба они изготовлены из молибдена или вольфрама, окисляющихся при т-рах печи. *2* в печи защищен огнеупорной трубой *3*, причем пространство между ними заполняется инертной средой, напр. водородом или измельченным стеклом, что предотвращает окисление *2* в печи. *2* выводится наружу через стенку или свод печи для подключения кабеля *4*. Наружный конец *5* стержня *2* охлаждается воздухом или водой до т-ры ниже т-ры окисления в окружающей среде, т. е. ниже 500°.



Таким образом, весь *2* защищен от окисления. Огнеупорная труба *6*, укрепленная в стенке печи, по своей длине равна *2*. Измельченное стекло в нижней части *7* по составу сходно со стеклом в печи, а стекло *8*, более удаленное от *1*, имеет более низкую точку размягчения. Таким образом, при эксплуатации печи все измельченное стекло расплавляется, образуя защитную оболочку вокруг *2*, непроницаемую для кислорода. В видоизмененной конструкции указанное пространство может заполняться расплавленным стеклом печи через открытый конец *6*. Медная втулка *9*, плотно прилегающая к *2*, выступает наружу, нижний, сужающийся конец *10*, погружается в стекло между стержнем и огнеупорной трубой. Верхняя часть *9* может иметь снабженную ребрами поверхность *11* и плечики, образующие с огнеупорной трубой герметич. стык. Для удаления кислорода в измельченном стекле через отверстия *12* продувается азот. В верхней части между стержнем и втулкой имеется асбестовая уплотняющая прокладка *13*. В измельченной конструкции (рис. Б) кольцо *14* одевается сверху на *9* и верхний конец огнеупорной трубы, а для охлаждения выступающего конца стержня по трубам *15* и через пространство между кольцом *14* и ребристым концом стержня *9* пропускается воздух или жидкость. Инертный газ, напр. азот, может вводиться по трубе *16* в про-

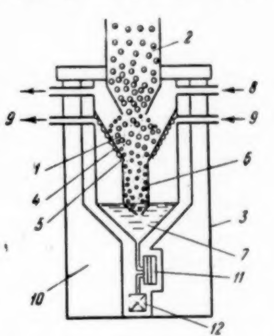
странство между стрежнем и огнеупорной трубой для удаления воздуха. *2* имеет непосредственный контакт с втулкой *9*, внешний конец которой имеет ребра *11* и охлаждается при обдувании воздухом из сопла *17*. Электрод состоит из трех параллельных молибденовых пластин, укрепленных поперечной пластинкой, или из двух пластин *1*, расположенных в одной плоскости под острым углом и могущих крепиться гайкой к концу *2*. Печь может предназначаться для сохранения расплавленного стекла, расходуемого в небольших кол-вах, путем подъема вертикального плунжера *18* над выпускным отверстием. Е. Глиндзич

23918 П. Электрическая плавильная печь для производства стекловолокна (Electrically-heated glass-melting furnace) [Owens-corning Fiberglas Corp.]. Англ. пат. 737108, 21.09.55

Стеклобой или стеклянные шарики (см. рис. А) загружаются по трубам *1*, пропущенным через свод в варочную часть печи, обогреваемую элементом сопротивления *2*, представляющим собой цилиндрически изогнутый лист металла, обращенный выпуклой частью книзу. Нагревательный элемент погружен в стекломассу и покрывает почти всю горизонтальную проекцию камеры на уровне выше пода. Под печи снабжен горизонтально расположенным металлич. элементом сопротивления — фильерной пластинкой *3* с отверстиями *4* для вытягивания волокна из расплавленного стекла. Элементы сопротивления *3* и *2* соединены параллельно, причем подача тока к ним может регулироваться независимо. Нагревательный элемент *2* изготовлен из металла и может быть сплошным, может иметь круглые отверстия или же вырезы, как показано на рис. Б. Концы элемента *2* располагаются на некотором расстоянии от стен камеры, выложенных из огнеупорных брусьев *5*, заключенных в металлич. кожухе *6*. Т-ра в ванне поддерживается на постоянном уровне с помощью термопары на элементе *3*, который соединяет одну из обмоток трансформатора с источником тока; элементы сопротивления могут питаться током от отдельных трансформаторов. Фильерная пластинка изготовлена из благородного металла и имеет углубленное дырчатое дно с отогнутым бортом, с помощью которого она удерживается между огнеупорной пластиной *7* и металлич. деталью *8* в нижнем проеме камеры. Е. Глиндзич

23919 П. Процессы и аппаратура для плавки годного к прядению материала (Processes of and apparatus for melting melt-spinnable substances) [Perfogit Soc. per Azioni]. Англ. пат. 728232, 13.04.55

Плавильная аппаратура состоит из питателя, подающего материал, приспособления для передвижения порции материала к нагревающей поверхности, приспособления для удержания этой порции в положении, в котором она частично или полностью омывается плавящимся материалом и спекается от получаемого при этом тепла. Обогревающие поверхности могут быть расположены в плавильной камере. Гранулы, стружка и т. п. частицы твердого материала *1* подаются из бункера *2* к плавильному аппарату 3, представляющему собой воронку *4*, нагреваемую с помощью электросопротивления *5* или другим образом. Частицы твердого материала, соприкасаясь со стенками воронки, плавятся, расплав стекает в нижнюю часть аппарата. Материал центральной части воронки под влиянием силы тяжести оседает и падает в необогреваемую сетку *6*, где он, омываясь расплавом, полностью плавится. Расплавленный в сетке материал стекает и собирается в шахте аппарата *7*. Через входные *8* и выходные *9* отверстия сквозь аппарат может циркулировать инертный газ. Циркуляцией в рубашке *10* жидкости можно поддерживать в аппарате желаемую т-ру. Из 7 жидкий расплав насосом *11* подается к фильере *12*. В зависимости от формы отверстий фильеры расплавленный материал может выходить в виде нити, ленты, стержня, листа или продукции другой формы. Плавильный аппарат может быть снабжен насосом и трубопроводом для перекачивания расплава из *7* в сетку *6*, из которой он будет стекать обратно в шахту через твердый материал, вызывая расплавление последнего. Нагревательные приспособления могут быть расположены также и вдоль труб для рециркуляции расплава. С. Туманов



23920 П. Метод и приспособление для запаивания полых изделий, изготавливаемых из стеклянных трубок. Гольд (Procédé et dispositif d'obturation de corps creux fabriqués en tubes de verre. Gold H. F.). Франц. пат. 1065624, 28.05.54 [Verres et réfract., 1954, 8, № 6, 319 (франц.)]

С помощью горелки образуют дно у запаиваемого изделия и одновременно у трубки. Чтобы устранить втягивание дна внутрь, его охлаждают при помощи металлич. пластинки. Одновременно с охлаждением дна нагревают корпус изделия для создания внутреннего избыточного давления воздуха, не допускающего втягивания дна. Присоединением системы принудительного воздушного охлаждения также устраняют выпучивание дна. З. Хаимский

23921 П. Способ получения комбинированных стеклянных изделий. Олигер (Process for making composite glass articles. Ohliger Lewis P.) [Bausch & Lomb Optical Co.]. Пат. США 2704420, 22.03.55

В процессе получения комбинированных стеклоизделий, состоящих из нескольких соединенных стеклянных элементов, на поверхность одного из элементов за 0,5—2 часа до нагревания наносится водн. р-р, содержащий от 1 до 10% кислородсодержащего неорганич. соединения Mo. Затем следует нагревание соединенных элементов до наступления адгезии. Е. Глиндзич

23922 П. Метод изготовления замкнутых с одного конца сосудов из кварца или иных тугоплавких веществ. Бадке (Verfahren zur Herstellung von einseitig geschlossenen Hohlkörpern aus Quarz oder ähnlichen hochschmelzenden Stoffen. Badke Werner). Пат. ГДР, 2074, 14.06.55

Предлагается изготовлять сосуды из кварца или других тугоплавких в-в при помощи специального электрич. нагревателя. Нагреватель состоит из нескольких концентрически расположенных стержней (напр., графитовых), соединенных между собой токопроводящими пластинами. В центре помещается ненагреваемый стержень, прикрепленный лишь к одной пластинке и отстоящий на некотором расстоянии от другой; это расстояние можно изменять по желанию. Пространство вокруг стержней нагревателя заполняют шихтой. После достаточного размягчения шихты стержни вынимают. Через центральное отверстие вводят сжатый воздух, при помощи которого и выдувается сосуд. Н. Синельников

23923 П. Способ декорирования изделий из стекла, керамики и т. п. порошком алюминия или других металлов. Ян (Verfahren zur Herstellung von Metallverzierungen mittels Aluminiumpulvers od. dgl. auf Glas, keramischen Gegenständen u. dgl. Jahn Bruno). Пат. ФРГ, 945473, 12.07.56

Порошок металлич. Al или другого металла в виде пасты или пудры наносится на изделие. Поверх него наносят слой легкоплавкой эмали и подвергают изделие обжигу. Эмаль оплавляется, предохраняя порошок от осыпания и окисления. Под слоем прозрачной или полупрозрачной эмали получается прочный зеркальный металлич. слой. М. Серебрякова

См. также: Анализ сырья и готовых стекол 23505. О химич. природе силикатов 21826.

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

23924. Керамические изделия. Митчелл (Ceramics. Mitchell Lane), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 9, 1702—1709 (англ.)

Обзорная статья о развитии областей применения керамики за последние 18 лет. Библ. 183 назв. С. Туманов

23925. Расчет тепла, потребляемого для образования керамического черепка. I. Швите, Циглер (Berechnung der Nutzwärme von keramischen Scherben. I. Schwiete H. E., Ziegler G.), Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1956, 33, № 6, 184—194 (нем.)

Приведен способ и ф-лы для расчета тепла, необходимого для образования керамич. черепка в процессе обжига. Основное ур-ние для вычисления изменения теплосодержания в каком-либо процессе: $Q_N = \Sigma m_1 \int_{T_0}^{T_R} C_{p_1}\, dT + \Sigma m_2 \int_{T_R}^{T_E} C_{p_2}\, dT + \Sigma m_1 \Delta H_{(1/2)\, T_R}$, где m_1, m_2 — массы исходных и конечных продуктов; T_0 — комнатная т-ра (°K); T_R — т-ра р-ции; T_E — т-ра обжига (°K); $\Delta H_{(1/2)\, T_R}$ — теплота р-ций превращения (или разложения) исходных продуктов в конечные, отнесенная к т-ре р-ции (в °K) и к 1 *г* образовавшихся в-в. На основе приведенных уравнений и имеющихся данных о теплотах разложения исходного сырья и образования конечных минералов приведены примеры расчета тепла, необходимого для образования черепка твердого фарфора, динаса и шамота класс А-1 (DIN). Шихта твердого фарфора принята (вес.%): кварца 25, полевого шпата 25, каолина 50; минералогич. состав конечного фарфорового черепка (в %) — кварц 10, стекло 65, муллит 25. При этих условиях Q_N для твердого фарфора равно 505 *ккал/кг.* Результаты расчета для динаса, изготовленного из сырого кварцита и содержащего после обжига (в вес.%): β-кварца 20, β-кристобалита 20, γ-тридимита 20, стекла и пр. 40; $Q_N = 432$ *ккал/кг.* Затраты тепла на образование шамотного черепка, изготовленного из шихты (60—65% шамота+40—35% сырой глины) и содержащего (вес. %): муллита 47, кристобалита 10, стеклофазы 43, составляют 610 *ккал/кг.* Данные близко сходятся с ранее опубликованными. С. Глебов

23926. Механизм перемещения материала во время спекания. Уокер (Mechanism of material transport during sintering. Walker Raymond F.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 6, 187—197 (англ.)

Спекание (С) есть процесс увеличения площади соприкосновения между порошкообразными частицами твердого тела путем перемещения материала через поры или вокруг пор при соответствующих условиях времени, т-ры, давления, атмосферы. Критически рассмотрены различные теории механизма переноса в-ва при С: испарение — конденсация; поверхностная диффузия; объемная диффузия первого и второго рода (по Френкелю, Кучинскому, Кабрера, Маккензи-Шатлуэрт и др.); пластич. течение типа Бингама; вязкое течение первого и второго рода (по Шалеру, Кларку-Уайту, Кларку — Каннону — Уайту, Маккензи — Шатлуэрт, Херрингу и др.), а также влияние атмосферы печи на С окислов металлов при т-ре выше т-ры Таммана (~0,3 т-ры плавления в °K). С твердых тел определяется большим кол-вом переменных, и для его объяснения нельзя избрать какой-либо один механизм переноса в-ва; в каждом отдельном случае переменные факторы обусловливают преимущественное значение одного из рассмотренных механизмов переноса. Условиями, благоприятствующими С твердых тел, являются: тесный контакт частиц, хрупкость керамич. порошков, дефектность решетки, значительное давление и равномерное распределение его по массе, наличие примесей и повышение т-ры. С. Глебов

23927. Скорости протекания некоторых процессов в керамике. Каннон, Уайт (Some rate processes in ceramics. Cannon J. H., White J.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, 55, № 1, 82—108, discuss. 109—111 (англ.)

За последние годы в Отделении огнеупоров Шеффильдского университета были определены скорости: перехода $\gamma \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$, термич. диссоциации Fe_2O_3, дегидратации глин; спекания порошков стекла и кристаллич. TiO_2, $\alpha\text{-}Al_2O_3$, MgO, CaO, ZnO, $ZrSiO_4$ и др., усадки при остекловывании. Описаны методы определения скоростей процессов и энергий активации. Р-ция перехода $\gamma \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ 1-го порядка; энергия активации 79 *ккал/моль*; разложения Fe_2O_3 128 *ккал/моль.* Процесс дегидратации глин может рассматриваться как р-ция первого порядка на протяжении большей части интервала разложения; константы р-ции подчиняются ур-нию Аррениуса. Однако скорость дегидратации значительно тормозится давлением водяного пара, выделяющегося при разложении глин. Так, Рой и Осборн нашли, что при давлении пара 700 *кг/см²* каолинит диссоциирует обратимо при 405°, образуя «гидральзит» $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. Поведение стеклопорошков при спекании может быть объяснено на основе ур-ния Маккензи — Шатлуэра $d\sigma/dt = k(1-\sigma)^{2/3}\sigma^{1/3}$ в предположении, что происходит вязкое течение; здесь σ — об. вес/уд. вес; t — время, сек.; k — коэфф. сек.$^{-1}$, зависящий от вязкости и поверхностного натяжения стекла и от числа пор порошка. Кривые уплотнения в процессе спекания кристаллич. материалов имеют отличную от стеклопорошков форму, что заставляет предполагать течение типа Бингама. Отклонения от кривых Бингама объясняются, по-видимому, диффузией вдоль границ зерен кристаллов в процессе спекания; другим объяснением может служить диффузионно-контролируемое движение дисло-

каций, предложенное Моттом для объяснения квазивязкого течения металлов; возможно, что имеют место оба явления. Опыты спекания в присутствии жидкой фазы показали, что на скорость усадки оказывает влияние вязкость последней; жидкая фаза впитывается в тонкие поры за счет капиллярных сил, затем мелкие кристаллы растворяются в ней и выкристаллизовываются крупные. При образовании значительного кол-ва жидкой фазы газы, захваченные в результате закрытия пор, ограничивают конечную плотность материала. Библ. 36 назв. В. Злочевский

23928. О некоторых данных для проектирования процесса сушки изделий формы параллелепипеда. Селецкий (O niektórych nowych danych dla projektowania procesu suszenia kształtek prostopadłościennych. Selecki Anatol), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 7-8, 210—214 (польск.)

Делавшиеся до сих пор попытки вывода математич. выражения скорости процесса сушки в зависимости от формы изделия весьма разноречивы, а исследования не вышли еще за пределы эмпирики. В качестве 1-го приближения предлагается ф-ла, выведенная автором на основе его работ: $dM/d\theta = -\Delta p \sum_{i=1}^{6} k_{gi} F_i$, где M — скорость испарения; θ — время; Δp — разность между давлением насыщ. пара при т-ре мокрого термометра и парц. давлением водяного пара в воздухе; k_g — коэфф. проницаемости массы, определенный с помощью разности давлений в *мм* рт. ст. F — поверхность. Ф-ла действительна в пределах скорости теплоносителя 0,3—1,6 *кг/м²сек*, влажности 0,03—0,006 *кг* воды на 1 *кг* воздуха и т-ры 30—90°. Е. Стефановский

23929. Влияние термохимических реакций на скорость обжига. Белл (Influence of thermochemical reactions on firing rates. Bell William C.), Brick. and Clay Rec., 1955, **127**, № 2, 49—51 (англ.)

23930. Увеличение объема керамики при поглощении влаги. Дал, Зюлегер, Берден (Vochtexpansie van aardewerk. Dal P. H., Zuleger W. A., Berden W. J. H.), Klei, 1956, **6**, № 8, 331—476 (голл.; рез. англ.)

Установлено, что причиной появляющихся через некоторое время после обжига волосяных трещин в глазури керамич. изделий является действие воды, поглощенной аморфной SiO_2 пористого черепка. Полное удаление поглощенной влаги было возможно только при нагреве образцов при 200—250°, что указывает на хим. связь воды с внутренней поверхностью пористого черепка в виде групп OH и групп SiO_xOH_y; возникающие микронапряжения проявляются в виде увеличения объема черепка при поглощении влаги. Миним. увеличение объема при увлажнении найдено у известкового фаянса, в массе которого отношение глин: мел $\leqslant$2,58 и при обжиге которого образовался анортит. В массах, принятых для произ-ва фаянса, следует увеличить содержание мела до небольшого избытка и повысить т-ру обжига $>$ 1050° для образования анортита. В массах, обжигаемых при 1150—1200°, избыток мела не нужен. Кварц, добавленный к массе, не должен быть тонко размолот, наличие в нем фракции $< 2\ \mu$ способствует увеличению объема черепка при увлажнении. Добавление к массе 5% полевого шпата не ухудшает свойства черепка. Рекомендуются массы состава (в %): глины 36,1—49,0, кварца 44,9—27,0, полевого шпата 5,0, мела 14,0—19,0.

К. Герцфельд

23931. Применение керамики в атомной энергетике. Джерман (Application of ceramics to the nuclear power industry. German W. L.), Ceramics, 1956, **8**, № 90, 144—147, 150 (англ.)

Рассмотрены области применения керамич. материалов (КМ) в атомной энергетике. Приведены схемы гомог. и гетерог. атомных реакторов. В настоящее время, когда атомные реакторы, охлаждаемые газом (CO_2), водой или тяжелой водой, работают при т-ре ~ 350°, КМ используют лишь для защиты металлич. частей реактора от коррозии и для изготовления шариков в насосах. Для этой цели возможно использовать Al_2O_3, BeO и другие комбинации окислов (ZrO_2, MgO) и карбиды W и Ti. В качестве модераторов с успехом применяются чистые графит и BeO. При повышении т-р КМ (окислы, нитриды и карбиды U, Th, Pu) будут использоваться в комбинированных топливных стержнях атомных реакторов. Для контрольных стержней высокотемпературных реакторов необходимы КМ с высокой огнеупорностью и большой поглотительной способностью по отношению к быстрым нейтронам (окислы Li, Mn, Co, Ir, Hf, Ta; карбиды и нитриды B, Ta и Hf). С. Глебов

23932. Влияние режима обжига на структуру, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства титаната бария. Эджертон, Кунс (Effect of firing cycle on structure and some dielectric and piezoelectric properties of barium titanate ceramics. Egerton L., Koonce S. Eloise), Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 11, 412—418 (англ.)

При обжиге промышленного $BaTiO_3$ в интервале т-р 1275—1475° k_{33} и d_{33} возрастают с переходом через максимум при ~1400°, ε возрастает от 1420 до 1565°, плотность — от 5,5 до 5,69 *г/см³*. Исследования под электронным микроскопом позволили определить размер зерен в зависимости от длительности обжига при т-ре 1300°: в течение 1 часа получались зерна от 1 до 14 μ; в течение 4 час. 5—7 μ; в течение 16 час. 10—15 μ. ε_1 (до поляризации) таких образцов 1420, 1605, 1550° соответственно приведенной выдержке при обжиге d_{33}, k_{33} и плотность возрастают. При т-ре обжига 1425 и 1475° величина зерен до 20 μ, увеличивается кол-во пустот, показатели хуже. Подобные явления наблюдаются и при быстром режиме обжига в индукционной микропечке как промышленного, так и чистого $BaTiO_3$. Показатели чистого $BaTiO_3$ значительно лучше: $\varepsilon \sim 3000$, Кюри т-ра 128°. Таким образом можно выбрать оптимальные условия приготовления $BaTiO_3$ керамики с плотноупакованной, крупнозернистой структурой. В. Гусев

23933. Титановая керамика. Паевский (Ceramika tytanianowa. Pajewski W.), Prace Przemysł. Inst. telekomun., 1954, **5**, № 12, 14—19 (польск.; рез. русс., англ., франц.)

Проведены работы по изысканию рецептур титановой керамики (ТК), обладающей большой диэлектрич. постоянной ($\varepsilon = 1000—6000$) и малыми потерями ($tg\,\delta$). Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве сырья технически чистых $BaCO_3$ или BaO_2 и очищ. TiO_2. Изучена зависимость ε и $tg\,\delta$ ТК от т-ры в пределах 15—150° при частоте 1 *мгц*. Уменьшение $tg\,\delta$ с повышением т-ры сопровождалось почти во всех случаях появлением характерного максимума ε. Путем комбинации титанатов разработана рецептура ТК для конденсаторов. Опыты спекания $BaTiO_3$ с разными добавками ($CaTiO_3$, $PbBO_3$, $SrTiO_3$, $MgTiO_3$) и их смесями показали, что добавки имеют значительное влияние на структуру спеков. Из ТК с добавками 5% $CaTiO_3$, 5% $CaTiO_3$ + 5% $PbTiO_3$ или 8% $PbTiO_3$ получены также диски диам. 20, толщиной 1 *мм*, которые благодаря наличию пьезоэлектрич. свойств были использованы как ультразвуковые преобразователи. Работы продолжаются в заводских условиях. С. Глебов

23934. Керамические «прямоугольные» ферриты. Альберс-Шёнберг, Эккерт (Die keramischen «Rechteck»-Ferrite. Albers-Schönberg E.,

Eckert O.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1954, **31**, № 9, 311—314 (нем.)

Описывается феррит со структурой типа шпинели, а также схема возникновения магнитного момента у ферритов в результате неполной компенсации магнитных моментов подрешеток A и B шпинельной структуры. Приводится диаграмма системы MnO — MgO — Fe_2O_3 с указанием области конц-ий, соответствующей ферритам с прямоугольной петлей гистерезиса. Приведены свойства ферритов с прямоугольной петлей гистерезиса ($B_r/B_s \sim 0{,}85—0{,}95$, время перемагничивания $\sim 1—5\ \mu$ сек). Описана работа матрицы магнитной памяти на ферритах с прямоугольной петлей гистерезиса в двоичных счетно-решающих устройствах. Е. Мизель

23935. Анизотропный материал для постоянных магнитов, феррокседур II и феррокседур III. Стёйтс, Ратенау, Вебер (Ferroxdure II und III, anisotrope dauermagnetische Werkstoffe. Stuijts A. L., Rathenau G. W., Weber G. H.), Philips techn. Rundschau, 1955, **16**, № 8, 221—228 (нем.)

Приводится ряд данных о кристаллич. строении, магнитных свойствах и областях применения магнитного твердого изотропного материала феррокседура I ($BaFe_{12}O_{19}$). Относительно низкие значения остаточной индукции и рабочей характеристики материала — $(BH)_{макс}$ — феррокседура I могут быть существенно улучшены путем прессовки порошка феррокседура I в магнитном поле. Частицы одинакового размера, смешанные с жидким парафином при прессовке в магнитном поле, располагаются осью легкого намагничения (гексагональной осью) в направлении действия поля, что обеспечивает 3—4-кратное увеличение $(BH)_{макс.}$. Последующее спекание прессовок улучшает текстуру, коэрцитивная сила при этом остается достаточно высокой. Приведены данные о технологии прессовки, кривые размагничивания анизотропного материала 2 типов — феррокседура I и феррокседура II. Физ. свойства феррокседуров: магнитный момент на единицу массы 70 *гс см³/г*, плотность 4,8—4,9 *г/см³*, электрич. сопротивление $> 10^6$ *ом·см*, температурный коэфф. индукции — 0,2% на °. Л. Чудновская

23936. Об электрофарфоре. Часть II. Выбор сырых материалов для производства электрофарфора. Часть III. Приготовление массы. Часть IV. Промин и прессование. Гибс, Стаут (Electrical porcelain. Part II. Selecting raw materials for processing. Part III. Body preparation. Part IV. Pygging and pressing. Gibbs E. M., Stout John), Ceramic Ind., 1956, **66**, № 3, 95—97; № 4, 126—128, № 5, 84—86 (англ.)

II. Излагаются основные приемы испытаний глинистых материалов с описанием применяемой при этом аппаратуры.

III. Описываются обычные способы изготовления масс для пластичного формования, сухого прессования и литья электрофарфоровых изделий. Обращается особое внимание на необходимость поддержания в определенных границах уд. веса (1,44) и вязкости жидкой массы (1 мин. 25 сек. для 200 *см³* вискозиметра Д-3 Хоммеля) до фильтрпрессования. Уд. вес. корректируется добавлением воды, вязкость соответственно электролитами. При повышении вязкости замедляется пропуск массы через сита и при ее снижении наступает расслоение массы. Влажность массы после фильтрпрессования корректируется давлением и длительностью фильтрпрессования. Твердость коржей является мерилом их влажности и она контролируется сопротивлением погружения в нее иглы спец. прибора. Для выравнивания влаги коржи предварительно проминаются и перед окончательным промином масса в виде болванок хранится во влажных камерах. Уд. вес литейного шликера поддерживается ~ 1,90 и вязкость ~1 мин. 30 сек. для 100 *см³* в 200 *см³* вискозиметра Хоммеля Д-5. Для полусухого прессования применяются массы с влажностью 14,5% ± 0,5%.

IV. Промин электрофарфоровых масс большей частью производится с помощью вакуумных мялок. При выходе из мундштука лента массы, в зависимости от конфигурации мундштука, может приобретать различные формы. Описываются холодный и горячий способы прессования изоляторов из пластич. масс. Первый способ применяется для изоляторов сложных форм. Прессование производится с помощью гидравлич. пресса в гипсовых формах с стальным каркасом и охватывающим стальным кольцом. Формы снабжены для отвода воздуха трубчатыми пористыми металлич. каналами. Давление при прессовании составляет 15—30 *кг/см²*. Горячее прессование, которым изготовляются штыревые и тарелчатые изоляторы, представляет собой не прессование, а формование изоляторов в обычных гипсовых формах вращающимися нагретыми до ~ 125—130° стальными шаблонами. Между поверхностью металлич. шаблона и массой в процессе формования образуется прослойка пара, которая и препятствует приставанию массы к шаблону. Часть I см. РЖХим, 1956, 65728. С. Туманов

23937. Огнеупорный известковый фарфор. I, II. Сираки, Удагава (耐火石灰磁器の研究·第1,2報·素木洋一，宇田川重和），窯業協會誌， Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1953, **61**, 611—614; 4, 1954, **62**, № 691, 15—20 (япон.)

I. К CaO добавлялись различные окислы: TiO_2, MgO, V_2O_5, WO_3, MoO_3, Fe_2O_3. Образцы прессовались при 700 *кг/см²* и обжигались при 1550—1600°. Определялись: усадка после обжига, сопротивление сжатию, термич. расширение, пористость и т. д.

II. Компонентами к 90—94% CaO, дающими наибольшее сопротивление истиранию, были TiO_2 5% и Fe_2O_3 1—5%. Образцы из CaO, крупные кристаллы которых покрыты $CaO \cdot TiO_2$ и стекловидным в-вом, были стойкими к истиранию. Термич. расширение при 1000° возрастало пропорционально т-ре и их объем был почти тот же, что и у $3CaO \cdot 2SiO_2$. Т-ра обжига 1500° была достаточной.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 4791d; 8508h.

K. Jamasaki

23938. О костяном фарфоре и его строении. Клаузе (Über Knochenporzellan und seine Konstitution. Klause H.), Keram. Z., 1956, **8**, № 7, 331—332 (нем.)

Костяной фарфор (КФ) изготовляется из костяной золы (27—46%), корнвалийского камня (20—32%) и каолина (20—30%). 1-й неглазурованный обжиг производится при 1300° и 2-й при т-рах до 1100°. КФ отличается высокой белизной и просвечиваемостью и позволяет в широком масштабе применять как подглазурные, так и надглазурные раскраски. Произ-во его затрудняется малой пластичностью сырой массы, большой ее усадкой при обжиге и узким интервалом спекания. Легкий недожог в 1-м обжиге дает пористый малопросвечивающий, склонный к цеку черепок, при легком пережоге происходит деформация изделий. В качестве глазурей большей частью применяются свинцовые и борные глазури. Политой обжиг производится в муфлях или в электрич. туннельных печах. Кристалло-оптич. и рентгенографич. изучение черепка КФ устанавливает следующий его состав (в %): фосфорнокислого кальция 35, анортита 30, кварца 5, стекла 27 и остатка 3. Анализ стекла дал следующий его состав (в %): SiO_2 55,8, Al_2O_3 22,0, CaO 11,6, MgO 1,6, щелочей 9,0. Отмечается, что для повышения стойкости черепка КФ необходимо длительное изучение влияния его отдельных составляющих на поведение состава при обжиге. С. Туманов

23939. **Керамика как конструкционный материал. Суровяк, Матчинский** (Materiały ceramiczne jako materiał konstrukcyjny. Surowiak Wiktor, Matczyński Feliks), Przegl. techn., 1956, **77**, № 8, 344—348 (польск.)

Приведены примеры использования технич. фарфора и спец. керамики в различных областях техники.
С. Глебов

23940. **Усовершенствование строительного кирпича. Часть I. Руководящие принципы. Часть II. Производство кирпича в Швейцарии. Баттеруэрт, Фостер** (The development of the fired-earth brick. Part I. Leading principles. Part II. Bricks and brickwork in Switzerland. Butterworth B., Foster D.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, **55**, № 7, 457—480; 481—501, discuss. 501—505 (англ.)

Часть I. Рассмотрены требования, которым должен удовлетворять пустотелый кирпич (ПК). Предложена предварительная классификация ПК прямоугольной формы, в которой предусматривается 6 классов кирпичей. В странах, где стены штукатурят, применяются преимущественно кирпичи с вертикально направленными пустотами; для неоштукатуренных строений — ПК с горизонтально расположенными пустотами. Предлагаются модели ПК с вертикальными и горизонтальными пустотами для произ-ва ПК в Англии. Рассмотрены вопросы технологии произ-ва ПК, архитектуры и строительства.

Часть II. Обзор произ-ва строительного кирпича в Швейцарии. Дано описание трех современных швейцарских з-дов.
В. Злочевский

23941. **Повышение производительности в кирпичной промышленности. Пальковский** (Steigerung der Produktivität in der Ziegelindustrie. Palkowsky Erwin), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 11, 403—407 (нем.)

Повышение производительности (П) достигается сокращением времени искусств. сушки сырца. Воздух, поступающий в сушильные камеры или каналы, предлагается нагревать до более высоких т-р при одновременном повышении относительной влажности. Решающим фактором в повышении П сушильной установки является повышение т-ры воздуха, который выходит из сушильной камеры почти при 100% относительной влажности. Повышение т-ры воздуха позволяет повысить годовую П камеры с 40 000 до 60 000 шт. пустотелого кирпича.
А. Борисенко

23942. **Известняково-мергельные смеси для строительного кирпича, изготовляемого пластическим и сухим способами прессования. Мартино, Стоун** (Limestone-marl mixtures for extruded and dry pressed building brick. Martino Paul D., Stone Robert L.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 7, 286—288 (англ.)

Из шихт, содержащих молотый известняк и мергель, были отформованы кирпичи и обожжены при 566—593° в нормальной атмосфере. При обжиге в атмосфере CO_2 достаточной оказалась т-ра 815°. Кирпич, обожженный в атмосфере воздуха, был красного цвета и имел предел прочности 70 *кг/см²*. Кирпич, обожженный в атмосфере CO_2, был серый и обладал меньшей механич. прочностью, но хорошей морозостойкостью.
И. Смирнова

23943. **Окрашивание кирпича газовым пламенем. Робинсон** (Flash coloring with gas. Robinson Richard R.), Ceramic Age, 1956, **67**, № 6, 24—25 (англ.)

Описано применение естественного газа для усиления окраски кирпичей (К), изготовленных из глин и сланцев. После обжига в окислительной атмосфере глиняный К давал темно-желтую и коричневато-розовую окраску, в то время как К из сланца становились красными. Для окрашивания применялось пламя обычного сырого газа, в которое вводились соли Mn и Zn. Получение более светлых оттенков при обжиге в пламени, содержавшем Zn, требовало окислительной атмосферы, т. е. введения в печь некоторого кол-ва первичного воздуха; для получения темно-зеленой окраски первичный воздух обычно не подавался. Применение пламени с добавкой Mn обеспечивало получение К черных оттенков, если в качестве сырья использовался сланец. Основными факторами, влияющими на получение окраски в процессе обжига, являются время и т-ра, а также вид применяемого сырья.
А. Бережной

23944. **Производство кирпича в Пакистане. Диддики** (Brick manufacture in Pakistan. Diddiqui M. Z.), Brit. Clayworker, 1956, **65**, № 773, 151—155 (англ.)

23945. **К петрографии кирпича и черепицы. Карякин Л. И.,** Сб. науч. работ по химии и технол. силикатов, М., Промстройиздат, 1956, 311—316

Изучился петрографич. состав лёссовидных и пресноводных суглинков Харькова и киевского мергеля, а также состав строительного кирпича и черепицы, изготовляемых из этого сырья. Пассивные компоненты последнего (крупные зерна кварца, полевого шпата, листочки мусковита) мало изменяются при обжиге, а активные компоненты (коллоидно-дисперсные минералы глин, кальцит, глауконит, мельчайшие зерна кварца, полевого шпата, опала и др.) разрушаются, переходя в буровато-красную или коричневато-бурую спекшуюся массу криптокристаллич. и стекловидного в-ва. В процессе обжига появляется незначительное кол-во новообразований воллостонита, анортита, браунмиллерита, ферритов Ca и магнетита, различимых под микроскопом только при самом сильном увеличении.
А. Говоров

23946. **Морозостойкость и прочность на растяжение черепицы. Фальк** (Vokser tagstens frostfasthed med skaervens traekstyrke? Falk C.), Lerindustrien, 1956, **59**, № 6, 122—125 (дат.)

Испытание на растяжение образцов, вырезанных из поврежденной морозом черепицы, описанное ранее (Lerindustrien, 1952, № 2), показало на отсутствие связи между степенью повреждения морозом черепицы и пределом прочности на растяжение.
К. Герцфельд

23947. **Технологические факторы производства блоков из ячеистой керамики. Гервидс И. А.,** Строит. пром-сть, 1956, № 7, 20—23

Описана разработанная в ЦНИПС технология произ-ва строительных блоков вспучиванием легкоплавких глин. Для процесса вспучивания необходимы два основных условия: установление необходимого пиропластич. состояния тела и выделение вспучивающих газов. Предварительная характеристика сырья может быть сделана по валовому хим. анализу. Пригодным сырьем может быть такое, в котором отношение Al_2O_3 к SiO_2 от 1 : 2 до 1 : 6, отношение Fe_2O_3 к сумме SiO_2 и Al_2O_3 0,04—0,08; отношение суммы щел.-зем. к сумме SiO_2 и Al_2O_3 0,02—0,06; отношение суммы щелочей к сумме SiO_2 и Al_2O_3 0,03—0,05 и отношение органич. в-в к Fe_2O_3 0,05—0,2. Для произ-ва блоков мелкие глиняные брикеты из рыхлых глин или высушенная крошка из глинистого сланца обжигаются в закрытом разборном шамотном капселе; размягчаясь и вспучиваясь, они сливаются в равномерно-ячеистое тело и принимают форму блока, который после охлаждения вынимается из капселя. Обжиг продолжается 16—22 часа. При об. весе блоков 500 *кг/м³* их предел прочности при сжатии 20 *кг/см²*, коэфф. теплопроводности 0,1 *ккал/м·град·час*, при об. весе блоков 900 *кг/м³* соответственно 60 *кг/см²* и 0,22 *ккал/м·град·час*. Испытания блоков на морозостойкость при 25 циклах

замораживания и оттаивания дали положительные результаты. П. Беренштейн

23948. Печные изразцы и кафельные печи. Штюрмер (Ofenkachel und Kachelofen. Stürmer C.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, **7,** № 6, 205—208 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются методы произ-ва изразцов, применяемое сырье, способы формовки (машинные на ящичных и эксцентриковых прессах), условия обжига. Отмечается, что экономичность изразцов дает основание для применения их в будущем. П. Беренштейн

23949. Расширение производства глиняных труб.— (Expansion in the clay pipe industry.—), Ceramic Age, 1956, **68,** № 2, 28—29 (англ.)

Об увеличении выпуска керамич. труб различными фирмами. Т. Ряховская

23950. Обжиг керамических труб. Мюллер (Steinzeugröhrenbrand. Müller K.), Tonind.-Ztg, 1954, **78,** № 17/18, 292—295 (нем.)

Приводятся данные по применению и свойствам керамич. труб (КТ). Обжиг КТ проводится в туннельных печах (ТП) с садкой изделий в «начин» (в трубы больших диаметров ставят трубы малого диаметра). Рассмотрены несколько патентов ТП. Предлагается обогащение массы и формовка труб методом сухого прессования. Рассматривается ТП, в которой температурный перепад строго регулировался включением и выключением горелок. Для текущего контроля т-ры печи и печной атмосферы приспособлена измерительная вагонетка, которая продвигается вдоль всего канала печи. Для обжига КТ необходимо, чтобы газы, содержащие летучие компоненты глазури, из зоны обжига не попали в зону охлаждения, где эти компоненты могут конденсироваться на КТ. Газы направляются в зону подогрева или прямо вытягиваются в дымовую трубу. Все чаще применяется вместо газа нефть. Достигнута полная автоматизация регулирования т-ры и атмосферы печи. Фиксируется также движение вагонеток в ТП, давление газа, тяга печи и другие факторы, способствующие нормальной работе ТП. Контроль коэфф. избытка воздуха осуществляется с помощью магнитного кислородного анализатора. Б. Варшал

23951. Жесткие минераловатные плиты на глиняной связке. Бурейко В. С., Зеленская Е. С., Сб. науч. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов БССР, 1955, № 4, 222—226

Разработаны рецептуры для изготовления жестких минераловатных плит на связке из глины месторождения «Городное» без добавления дефицитного асбеста, волокна которого служат армирующим материалом в массе. Рекомендуется добавлять в массу 20—35% глины, прессование плит производить при давлении $\leqslant 0,4$ *кг/см²*, т-ра сушки изделий 120—130°. В. Клыкова

23952. Обогащение магнезита.—(Designed for expansion.—), Brick and Clay Rec., 1956, **128,** № 5, 102—103 (англ.)

Приведено краткое описание рудника и обогатительной ф-ки для магнезита (по методу тяжелых суспензий) в Килмаре и нового з-да основных огнеупоров Марелан в Канаде, шт. Квебек. Т. Ряховская

23953. Печь с карборундовыми нагревателями для определения деформации огнеупоров под нагрузкой. Ру (A silicon carbide resistance furnace for load test of refractories. Ruh Robert), Ceramic Age, 1956, **67,** № 3, 20—21 (англ.)

Описана конструкция электрич. печи с 8 карборундовыми нагревателями диам. 38 *мм* для определения деформации образцов огнеупоров под нагрузкой; максим. т-ра 1540°. Одновременно в печи можно испытывать 3 образца $38 \times 38 \times 75$ *мм*; образцы помещаются под углами 120° внутрь рабочего пространства, образованного карборундовой трубой диам. 200 *мм*, длиной 350 *мм*. Нагрузка на образец передается непосредственно через стальные стержни, шарик и муллитовый штемпель. Печь снабжена автотрансформатором на 15 *ква* и автоматич. контроллером т-ры. В. Злочевский

23954. Перемещение составляющих шлака в огнеупорных изделиях. Конопицкий (Die Wanderung von Schlackenbestandteilen in feuerfesten Steinen. Konopicky Kamillo), Stahl und Eisen, 1954, **74,** № 15, 943—947 (нем.)

На ряде примеров рассмотрен процесс шлакования и исследования шлакоустойчивости огнеупорных изделий в службе. Описан процесс впитывания жидких составляющих шлака в пористые материалы основного и кислого характера и в капилляры. Путем изучения зонообразования в динасе установлено, что окислы Al, Ti, Ca и Fe перемещаются независимо друг от друга в холодные зоны, в первую очередь примеси самого динаса, а затем составные части пыли и шлака из печной атмосферы. Наоборот, в шамотных и высокоглиноземистых изделиях не наблюдается заметного перемещения окислов; на поверхности этих огнеупоров образуются эмалевидные покрытия, которые даже препятствуют возникновению вглубь черепка сравнительно крупных молекул соединений типа $Na_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. С. Глебов

23955. О применении гидрата глинозема в производстве высокоглиноземистых огнеупоров. Рыбников В. А., Огнеупоры, 1956, № 5, 233—234

Малые размеры кристаллов $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (диаметр таблеток 20—40 μ, толщина 1,5—2 μ) обеспечивают его хорошую реактивность без тонкого помола. Из смесей гидрата глинозема и часов-ярской глины был получен муллитовый шамот, имевший усадку при 1500° 28,8%, кажущуюся пористость 0,5%, $\sigma_{сж}$ 5030 *кг/см²*, огнеупорность 1800°. Корундовый шамот из гидрата глинозема (при 1600°) имел кажущуюся пористость 48,3% и позволил получить образцы, имевшие после обжига на 1750° усадку 19,2%, кажущуюся пористость 0,43%, об. в. 3,77 *г/см³* и $\sigma_{сж} > 9000$ *кг/см²*. Таким способом были изготовлены корундовые ролики для ткацких капроновых машин, успешно заменившие фарфоровые. А. Говоров

23956. Пути улучшения метеорологических условий при выгрузке огнеупорных изделий из кольцевых печей обжига. Спирина А. М., Сб. статей. Всес. н.-и. ин-та охраны труда, 1956, № 6, 17—43

Т-ра воздуха в зоне выгрузки изделий из кольцевых печей огнеупорной пром-сти нередко превышает допустимую (40°), что вредно влияет на здоровье рабочих и снижает производительность их труда. С целью борьбы с этим недостатком на огнеупорных з-дах СССР за последние годы применяют: а) выкладку сводов из легковесных огнеупоров; б) защитные передвижные экраны из фанеры, асбеста или хлопчатобумажной ткани на каркасе из газовых труб, предохраняющие рабочих от излучения; в) передвижные центробежные вентиляторы для снижения т-ры; г) передвижной вентиляционный агрегат Свердловского института охраны труда ВЦСПС (СИОТ-8). Из всех указанных наиболее эффективно последнее устройство. Путем подачи холодного увлажненного воздуха удается снизить т-ру на выгрузке на 8—10°, повысить скорость огня в кольцевых печах, создать здоровые условия труда на выгрузке и повысить производительность труда выгрузчиков на 18—30%. На основе применения перечисленных усовершенствований предложено пересмотреть нормы охраны труда на выгрузку путем снижения, в частности, т-ры воздуха до $\leqslant 30°$. С. Глебов

23957. Характеристика динаса и ее влияние на продолжительность службы его в газовой промышленности. Лайнам (The characteristics of silica products and their effect on durability in the carbonizing industry. Lynam T. R.), Refractories J., 1956, **32**, № 7, 340—343, discuss. 343—344 (англ.)

Помимо 8 модификаций (М) SiO_2, известных из работ Феннера, Сосман установил существование еще 7 новых; из этих 15 М не все имеют значение для области огнеупоров. Современные представления о SiO_2 кратко сводятся к следующему: а) SiO_2, образующийся из SiO при ее охлаждении, уд. в. 1,98; б) М, возникающие при давлении от 30 до 1250 тыс. атм., а именно: конденсированный стекловидный кремнезем, супра-пьезо-стекловидный кремнезем, коэзит, уд. в. 3,01 и кеатит; в) тридимит (5 М); г) кристобалит (2 М) и д) аморфный SiO_2 (кварцевое стекло), которое образуется при т. пл. 1723°. Для успешной службы в газовой пром-сти динас должен обладать низким уд. в. 2,32—2,34; по возможности высоким об. весом, малым дополнительным ростом в службе, иметь точные размеры и хорошее строение. Наличие на динасе железистых пятен не имеет значения. А. Новиков

23958. Изменения магнезитового кирпича в цементных вращающихся печах. Сундиус (Veränderungen von feuerfesten Magnesitsteinen in Zementdrenöfen bei träger Klinkeransatzbildung. Sundius N.), Radex Rundschau, 1956, № 1, 10—13 (нем.; рез. англ., франц.)

В Швеции было произведено микроскопич. и хим. изучение образцов безобжиговой магнезитовой футеровки (изготовленной австрийским з-дом в Радентгейне) зоны спекания цементных вращающихся печей с замедленным образованием гарниссажа на поверхности, следовательно, подвергавшейся длительное время (33 дня) действию высоких т-р. Горячая зона, толщина ~ 5 *см*, имеет столбчатое строение и значительную пористость; под ней находится уплотненная зона (1,5—2 *см*), в которую мигрирует из горячей зоны жидкая фаза, состоящая из окислов Fe, Si и Ca. Вследствие миграции поверхностная зона обедняется силикатными компонентами, в ней остается лишь рекристаллизованный периклаз. Между ней и второй плотной зоной появляются трещины. Силикаты второй зоны представлены монтичеллитом и мервинитом. А. Говоров

23959. Зависимость между удельным весом, температурой начала деформации и температурой каплеобразования на сводовом динасе сталеплавильных печей. Павловский, Пышинский (Zalezność między ciężarem właściwym, ogniotrwałością pod obciążeniem i punktem kroplowym wyrobów krzemionkowych na sklepienia piecow stalowniczych. Pawłowski S., Pyszyński T.), Prace inst. Min-wa hutn., 1956, № 4, 185—191 (польск.; рез. русс., англ.)

В польском Институте огнеупоров была проведена работа по изучению каплеобразования (КО) на динасе марки SE (для сводов электропечей) и SS (для сводов мартеновских печей). Для этого выбранные образцы динаса были разделены на 4 группы по уд. весу: 2,33—2,35; 2,36—2,38; 2,39—2,41; 2,42—2,45. Хим. состав динаса (соответственно SE и SS): SiO_2 96,5—95,5, Al_2O_3 0,2, 0,8, TiO_2 0,2, 0,3, Fe_2O_3 0,6, 0,7, CaO 2,2, 2,4, MgO 0,3, 0,3; содержание цементных кварцитов в шихте: 75, 45%; т-ра начала деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* (ТД) 1640—1680; 1630—1670°. Для всех групп динаса было изучено КО по способу, описанному Кайнарским и Циглером (Огнеупоры, 1949, 5, 212—228). В результате работы было установлено, что имеется определенная зависимость между уд. весом динаса и т-рой КО; наоборот, между ТД и т-рой КО никакой зависимости не наблюдается. Наивысшая т-ра КО (1710—1680° для SE; 1690—1660° для SS) отвечает уд. в. 2,35; при уд. в. 2,38—2,41 наблюдается откалывание динаса без КО. Динас SE с высокой долей цементных кварцитов имеет т-ру КО на 10—15° выше динаса SS. Т-ра КО является действительной пограничной т-рой использования сводового динаса и у хорошего динаса должна быть равна 1700—1710°, тогда как ТД не дает достаточной характеристики свойствам динаса в службе. С. Глебов

23960. Новый вид особо стойкого хромомагнезитового кирпича «RRR». Аоки (高性能クロマグ煉瓦新製品 R R. R. 青木熊雄), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 698, 505—509 (япон.)

Приведены данные о свойствах нового вида хромомагнезитового кирпича марки «RRR», изготовляемого разными фирмами Японии из обожженной MgO, полученной из морской воды, и из хромита. «RRR» с успехом применяют в черной металлургии (мартеновские и электрич. печи). Свойства кирпича: хим. состав (в вес. %): SiO_2 5—6, Al_2O_3 17—20, Fe_2O_3 10—12, CaO < 1; $Cr_2O_3 \sim 22$, MgO ~ 40; огнеупорность > 1920°; об. в. > 2,90 *г/см³*; пористость < 21%; $\delta_{сж} > 500$ *кг/см²*; дополнительная усадка (2 часа при 1600°) < 1%; т-ра начала деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* 1580°; термич. расширение при 1000° 0,85%; термостойкость > 10 водяных теплосмен. М. Гусев

23961. Кирпич марки «Ritex». Мори (Ritex 煉瓦. 毛利定男), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 698,493—497 (япон.)

Приведены свойства хромомагнезитовых огнеупоров марок «Ritex A» и «Ritex F» (соответственно); средний хим. состав (вес. %): SiO_2 6,7, Al_2O_3 10,16, Fe_2O_3 8,11, MgO 63, 42, Cr_2O_3 8,20, CaO 1,5, 5; огнеупорность > 1920°, водопоглощение 10,9,5%; об. в. 2,95, 3,05 *г/см³*; $\sigma_{сж}$ 550, 775 *кг/см²*; т-ра деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* 1500, 1525°; тепловое расширение при 1400° 1,55, 1,15%; дополнительная усадка при 1550°, 2 часа 0,5, 0,5%. Кирпич обеих марок используют в Японии для кладки сводов и стен мартеновских печей и для зоны обжига вращающихся цементных печей; сырьем для его изготовления является хромит и намертво обожженный магнезит. М. Гусев

23962. Химико-минералогические изменения в огнеупорах из регенератора основной мартеновской печи. Пицхелаури И. А., Огнеупоры, 1956, **№ 5**, 207—211

Описаны химико-минералогич. изменения динаса и шамота в процессе службы в насадке регенераторов основной мартеновской печи. Динас приобрел зональное строение; во внутренней зоне обнаружен низкотемпературный волластонит, вместо обычного в динасе высокотемпературного псевдоволластонита, что свидетельствует о т-ре этой зоны ⩽ 1200°. В наружной тридимитовой зоне много легкоплавкого стекла и не обнаружено хорошего сростка кристаллов, что обусловило ее слабую шлакоустойчивость. Поверхность динаса покрыта наплывом из бесцветного силикатного стекла с включениями кристаллов пироксена и гематита. В шамотном кирпиче зональность не обнаружена; поверхность покрыта тонкой корочкой, в-во которой проникает в шамот на глубину 1—2 *мм*. Состав корочки близок к составу наплыва на динасе. А. Говоров

23963. Свойства силлиманита и его применение в производстве высокоглиноземистых огнеупоров. Тома, Фурно (The properties of natural sillimanite. Thomas M. C., Fourneau M. R.), Refractories J., 1955, **31**, № 1, 2—8 (англ.)

Наименование «силлиманитовый огнеупор» часто ошибочно дается изделиям, содержащим 60—64% Al_2O_3, фактически изготовленным из кианита (К).

Огнеупоры из природного силлиманита (С) значительно отличаются от кианитовых по своим свойствам. В Индии в штатах Ассам и Рева известны большие залежи пород, содержание С в которых достигает 93—96%. Были сравнены свойства образцов 4 видов индийского К, К из Кении и С из Индии. После прокаливания в течение 6 час. при 1400° уд. вес образцов из К с 3,52—3,72 понизился до 2,99—3,09, а у С остался без изменения (3,26). Превращение С в муллит происходит при более высокой т-ре, чем у К. Остаток, нерастворимый в HF, у образцов из С оказался равным 84—94% против 68—78% для образцов из К. Изделия из С имеют пористость 17—18% и об. в. 2,6—2,7 вместо 22—23% и 2,30 для К. Изделия из природного С имеют сопротивление истиранию в 2—3 раза выше, чем кианитовые; т-ра начала деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* соответственно 1650 и 1600°. Примененные в стекловаренных печах блоки, выпиленные из индийского С, превзошли по стойкости лучшие электроплавленные брусья. А. Говоров

23964. К вопросу об определении растворимости шамотных огнеупоров в плавящейся стекольной шихте. **Кронн** (Beitrag zur Löslichkeitsbestimmung von Schamottemassen in schmelzendem Glasgemenge. Cronn E.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, **33**, № 8, 251—256 (нем.)

Разработан метод оценки устойчивости шамотных тиглей против разъедания плавящейся стекольной шихтой путем определения содержания Al_2O_3, Fe_2O_3 и TiO_2 в шихте до расплавления и в стекле после расплавления. Для изготовления тиглей были использованы полукислые шихты, применяемые для стекловаренных горшков (77% SiO_2, 20% Al_2O_3: общая пористость 22,8%). Тигли обжигали при 1300°. Плавке в тиглях подвергали содовую и сульфатную шихты стекла состава: 15% Na_2O, 11% CaO, 74% SiO_2. Испытуемые огнеупорные тигли опускали в нагретую печь, заполняли шихтой в момент, когда т-ра на дне достигала 1400°, и выдерживали при этой т-ре от 10 мин. до 24 час. при содовой шихте и от 10 мин. до 2 час.— при сульфатной. Выявилось, что степень растворения в стекле Al_2O_3 шамота растет, примерно пропорционально времени выдержки, а для $Fe_2O_3 + TiO_2$ сильно растет лишь в течение варки стекла (первые 10—20 мин.) и значительно медленнее впоследствии. Сульфатная шихта при варке стекла оказалась в 3 раза агрессивнее содовой, дальнейший рост растворимости шамота одинаков для обеих шихт. А. Говоров

23965. Производственное изготовление и промышленное испытание бакора. **Соломин Н. В., Галдина Н. М., Сулханов М. Б., Лодочкин П. А.,** Стекло и керамика, 1956, № 9, 9—14

На Ереванском муллитовом з-де в 1953—1954 гг. были изготовлены две опытные партии бакоровых (бадделеито-корундовых) электроплавленных брусьев размерами 600 × 300(400) × 250 *мм* (I). В 1954—1955 гг. опытные брусья I были испытаны в стекловаренной печи Мишеронского стеклозавода совместно с улучшенными цирконому ллитовыми брусьями (II). Хим. состав брусьев (I и II соответственно, вес.%): ZrO_2 15,2; 7,0; Al_2O_3 67,0; 70,0; SiO_2 14,4; 21,7; TiO_2 0,32; 0,54; Fe_2O_3 0,63; 0,56; об в. 3,16—3,30 *г/см³*. Средний хим. состав листового стекла в печи (в вес.%): SiO_2 71,7, Al_2O_3 1,6, Fe_2O_3 0,17, CaO 6,9, MgO 4,2, SO_3 0,4, Na_2O 14,9. Опытные брусья были поставлены в верхний ряд ванны. Печь проработала 19 месяцев 9 суток. По окончании кампании I были значительно менее разъедены стекломассой и менее растрескались, чем II; средний остаток толщины I был 74 *мм*, у II — 12 *мм*. I не окрашивали стекло окислами Fe и Ti и не выделяли пузырей и мошки в стекломассу. Результаты испытания показали, что применение I дает возможность увеличить срок службы бассейна стекловаренных печей на 25—30%. С. Глебов

23966. Некоторые огнеупорные материалы Кореи. **Кан Вон До** (우리 나라의 몇가지 내화원료에 관하여. 감 원 도), 과학과기술, Квахак-кисуль, 1955, № 6, 13—20 (кор.)

23967. Легковесный огнеупор марки «изолит F-1». **Сайто** (イソライト F-1 煉瓦. 齋藤俊太郎), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 698, 498—504 (япон.)

Приведены данные о свойствах и применении в Японии легковесного шамотного кирпича марки «изолит F-1»; хим. состав (вес. %): Al_2O_3 37,1, SiO_2 56,7; об. в. 0,76 *г/см³*; $\sigma_{сж}$ 25 *кг/см²*; $\sigma_{изг}$ 8,8 *кг/см²*; дополнительная усадка при 1300° 0,21%; огнеупорность 1710°; термостойкость > 15 воздушных теплосмен. «Изолит F-1» используется главным образом для внутренней тепловой изоляции промышленных печей (в том числе для сводов); его применение дает значительную экономию топлива и времени разогрева печей.

М. Гусев

23968. Кирпич марки «КДТ». **Нагасаки, Нисикава** („K. D. T.“ 長崎勸, 西川泰男), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, 62, № 698, 534—538 (япон.)

Описан процесс изготовления и свойства японского стабилизованного доломитового кирпича марки «КДТ». Сырьем для изготовления клинкера служат доломит, гидроокись Mg, намертво обожженный магнезит, кварцит (ганистер), в качестве добавок — железная руда (лимонит) и пиритные огарки. Сырье дробят, дозируют, смешивают и прессуют в брикеты, которые обжигают при 1500°. Обожженный клинкер размалывают, добавляют минерализатор (фосфорит) и временную связку, прессуют кирпич и обжигают при 1460°. Свойства кирпича марки «КДТ»: хим. состав (вес. %): CaO ∼ 37, MgO ∼8, SiO_2 ∼14, Al_2O_3 ∼7, Fe_2O_3 + FeO + + MnO ∼ 36, S 1,5, P_2O_5 1,7; огнеупорность 1825°; кажущаяся пористость 25,4%; об. в. 2,48 *г/см³*; при испытании в автоклаве под давл. 5 *атм* в течение 3 час., а также при хранении во влажном воздухе в течение 10 месяцев, гидратации не наблюдалось. М. Гусев

23969. Повышение качества капсельного огнеприпаса изменением состава капсельных масс и механизацией их изготовления. **Звягильский А. А.,** Информ.-техн. сб., М-во электротехн. пром-сти СССР, 1956, № 8 (92), 20—27

Исследованы свойства и стойкость в службе шамотных капселей пластич. формования с добавками 3—20% талька, Al_2O_3 или SiC для повышения механич. прочности и термостойкости черепка. Исходная шихта (в вес. %): шамота 55, глины 45. Для внедрения на з-дах рекомендовано изготовлять капсели из шамотных масс с добавками: 1) 3—5% талька (остаток на сите 0,074 *мм* < 2%); 2) 20% технич. Al_2O_3; 3) 20—70% SiC с зерном < 1 *мм*. Оборачиваемость капселей из этих масс соответственно в 3,5 и 8 раз больше, чем из обычных. Т-ра применения капселей 1-х — до 1320°, 2-х до 1500° и 3-х до 1380°. Термостойкость масс с добавками > 25 теплосмен, $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ в 2—3 раза выше, чем у шамотных без добавок. Приведена запроектированная для з-да «Пролетарий» технологич. схема произ-ва капселей повышенного качества. С. Глебов

23970. Керамические материалы для режущего инструмента. **Хельнер** (Keramiske vaerktøjsmaterialer for spåntagende bearbejdning. Helner Niels), Ingenioren, 1956, **65**, № 33, 656—660 (дат.)

Описаны свойства и методы применения пластинок для резцов из Al_2O_3, боридов, силицидов и нитридов металлов, выпускаемых под названиями микролит, карболой и синтокс. Твердость их по шкале А Роквел-

ла 86—94. Эти материалы допускают высокие скорости резания и при износе режущей кромки в 0,4 *мм* за 15 мин. возможна скорость резания 600 *м/мин* и снятие 240 $см^3$/*мин* стружки. К. Герцфельд

23971. Керамические топливные материалы для атомных реакторов. Джонсон (Ceramic fuel materials for nuclear reactors. Johnson J. R.), J. Metals., 1956, 8, № 5, Sec. 1, 660—664 (англ.)

Керамические материалы для нагревательных стержней (НС) атомных реакторов должны удовлетворять многим условиям: обладать малой поглотительной способностью (ПС) по отношению к быстрым нейтронам, высокой теплопроводностью, хорошей термостойкостью, малой пористостью и выдерживать нагрев до высоких т-р. Они должны быть стойкими к действию излучения и легко подвергаться формовке и механич. обработке. Окислы, за исключением BeO, обладают малой теплопроводностью; карбиды трудно формуются и обычно пористы; силициды пока мало изучены. Малой ПС и высокой теплопроводностью обладают металлокерамич. материалы Cr-Al_2O_3, TiC-Ni и ZrC-Fe; особый интерес представляет SiC-Si, имеющий при 1000° теплопроводность выше нержавеющей стали. Все они, вероятно, пригодны для изготовления НС. До сих пор опробованы лишь НС из UO_2, ThO_2 и UO_2 в зернах. UO_2, однако, под действием воздуха легко окисляется до U_3O_8, а потому его приходится использовать в защитной атмосфере. НС из ThO_2 можно использовать на воздухе, и его применение в реакторах весьма выгодно, так как содержание Th в 1 $см^3$ ThO_2 = = 78%, а U в 1 $см^3$ UO_2 = 51,5%. Библ. 31 назв. С. Туманов

23972. Разложение карбида кремния; к вопросу о предотвращении коррозии. Штеркер (Die Zersetzung von Siliziumcarbid, ein Beitrag zur Korrosionsverhütung. Staerker A.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, 7, № 9, 324—325 (нем.; рез. англ., франц.)

Огнеупорный материал из SiC под воздействием печных газов и т-ры в процессе эксплуатации в результате окисления SiC через SiOC до SiO_2 становится хрупким, малотеплопроводным, значительно расширяется и растрескивается. Разложение SiC в печной технике приводит к повышенным затратам на ремонты, к остановкам произ-ва и перерасходу топлива. Основываясь на работах Дитцеля и Зейфера, автор пришел к выводу, что основными факторами, повышающими устойчивость огнеупорных материалов против коррозии, является низкое поверхностное натяжение и соответственное строение поверхности материала. В целях защиты огнеупоров от коррозии он применил для шамотных и карборундовых огнеупоров защитный покров из препарата «ваналь», обладающего низким поверхностным натяжением по отношению к стеклу и шлакам. Муфеля из SiC, покрытые ваналем, служат в 3 раза дольше непокрытых. Производственные опыты продолжаются. Н. Згонник

23973. О природе высокой устойчивости против окисления цементированного карбида хрома. Огава, Фукацу (On the attribution of the super oxidation-resistance of cemented chromium carbide. Ogawa Kazuhiko, Fukatsu Tamotsu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 3, 388—395 (англ.)

Цементированный Cr_3C_2 обладает высокой устойчивостью против окисления и коррозии. В работе хим. отделения ун-та Киото была изучена взаимосвязь между структурой окисленной пленки на поверхности и устойчивостью против окисления прессованных образцов из смеси 85% порошка Cr_3C_2 и 15% порошка металлич. Ni (фирменное обозначение этого материала CR). Изменения кристаллич. структуры окисленной пленки при т-рах 100—1000° исследовались электронно-диффракционным методом и с помощью электронного микроскопа. Свойства образцов CR: об. в 6,9 $г/см^3$; твердость при 20° 84—88 HrA; при 900° 73—31; $\sigma_{сж}$ 70 $кг/мм^2$; коэфф. теплового расширения при 30—750° $11,5 \cdot 10^{-4}$; немагнитен. Изучение устойчивости против окисления до 1000° производилось в керамич. тиглях. При прокаливании порошка Cr_3C_2 в течение часа изменение веса составило: при 300° потеря 0,05%; 500° рост 0,05%; 800° рост 1,5%. При прокаливании шлифованных образцов CR поверхностная пленка при т-рах до 350° состоит из ориентированных кристаллов Cr_2O_3; в интервале 500—800° — из случайно расположенных кристаллов Cr_2O_3, при 1000° в продуктах окисления появляется шпинель $NiO \cdot Cr_2O_3$ и окисная пленка становится грубозернистой. Из рентгенограмм и снимков реплик на электронном микроскопе образцов после прокаливания установлено, что окисление CR является комбинированным процессом: сначала идет декарбюрация и окисление зерен Cr_3C_2; затем происходит окисление образующегося твердого р-ра металлич. Cr в Ni. Последовательность процесса представлена на графич. схеме. А. Новиков

23974. Физические свойства керметов на основе карбида титана при повышенных температурах. Кнудсен, Морленд, Геллер (Physical characteristics of titanium carbide type cermets at elevated temperatures. Knudsen F. P., Moreland R. E., Geller R. F.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 9, 312—323 (англ.)

20 видов керметов, изготовляемых американской пром-стью и состоящих из 80—43% TiC + 7—15% твердого р-ра карбидов Nb, Ta, Ti, на связке из 5—50% металлич. Ni (или Co) были подвергнуты испытаниям на крип (текучесть) при растяжении при 649—1010° и при изгибе при 816—1093°. Кроме того, определяли $\sigma_и$[3] при тех же т-рах; наблюдения над крипом при растяжении вели под нагрузкой ~930 $кг/см^2$ в течение 1000—2000 час. По мере увеличения содержания Ni с 5 до 30% $\sigma_{из}$ кермета уменьшалась на 20—30%; падение $\sigma_{из}$ было также примерно пропорционально повышению т-ры. Наиболее устойчивыми против крипа при изгибе были керметы, содержавшие 5—20% Ni и 15% твердого р-ра карбидов, против крипа при растяжении — кермет, содержавший 30% Ni + 8% твердого р-ра карбидов + 62% TiC. Металлографич. изучение образцов после испытания показало, что при растяжении не происходит заметных изменений микроструктуры. Коэфф. расширения керметов от 20 до 1205° колебался в пределах $8,1—8,6 \times 10^{-6}$/град. С. Глебов

23975. Повышение качества капселей, используемых для обжига санитарно-строительного фаянса. Кордонская Р. К. В сб.: Капсели и каркасные огнеупорные детали, применяемые в керам. пром-сти. М., Промстройиздат, 1956, 43—56

См. РЖХим, 1956, 29838.

23976. Просеивание суспензий керамических масс. Кёне (Das Sieben von Suspensionen keramischer Massen. Köhne Karl-Heinz), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, 7, № 6, 200—204 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор немецких и английских патентов на способы просеивания суспензий керамич. масс. П. Беренштейн

23977. Печи периодического действия с изоляцией горячей поверхности. Макдоналд (Hot face insulation of intermittent kilns. Macdonald A. C.), Ceramics, 1955, 7, № 78, 255—260 (англ.)

Описана история развития теплоизоляции периодич. печей для обжига огнеупоров. Сначала применяли наружную изоляцию из диатолиста, затем — внутрен-

нюю из легковесного огнеупорного кирпича. В современных печах периодич. действия применен уже стандартный изоляционный огнеупорный кирпич с об. в. 480 *кг/м³* для т-ры до 1200° и 800 *кг/м³* для т-ры 1300°. По сравнению с обычной конструкцией применение такого кирпича обусловливает выигрыш в садочном пространстве до 45%, сокращение цикла обжига (до 33%) и уменьшение расхода топлива — до 40%. Конструктивной особенностью периодич. печей со стокерным отоплением углем и с применением изоляции из легковесного огнеупора является наличие наружного металлич. кожуха и изолированного свода, опора которого выносится на особые консоли, приваренные к кожуху. Дополнительное усовершенствование в указанных горнах состоит в разделении воздухо- и топливоподачи по противоположным сторонам топки, чем достигается лучшее перемешивание пламени. В. Роговцев

23978. Контрольное испытание туннельной печи на заводе Славонии. Ширгал, Каштанек (Proměření tunelové pece v závodě Slavonín. Širhal H., Kaštánek J.), Stavivo, 1956, **34**, № 7, 234—238 (чеш.; рез. русс., нем.)

Дается описание печи и методики обследования до и после внесения некоторых изменений в гидравлике печи. Установка вентиляторов обеспечила поперечную циркуляцию потоков теплоносителя в зоне подогрева, устранила перепад т-ры, достигавший в этой зоне по высоте печи 200°, улучшилось качество кирпича вследствие ликвидации запарки. Приведены температурные кривые печи, а также кривые разрежения и анализа газов по длине печи до и после установки вентиляторов в зоне подогрева. Д. Шапиро

23979. О видах топлива и их поведении при обжиге в керамическом производстве. Феттер (Über Brennstoffe und ihr Brennverhalten im keramischen Betrieb. Vetter Hans), Ziegelindustrie, 1955, **8**, № 20, 758—763 (нем.)

Начало см. РЖХим, 1956, 33230.

23980 П. Метод измельчения глин. Аселл (Clay comminution method. Asdell Bernard K.) [Minerals & Chemicals Corp. of America]. Пат. США 2726813, 13.12.55

Метод обработки каолина для улучшения его свойства как пигмента состоит в увлажнении его до свободно текучего состояния. Суспензия каолина, состоящего из агрегатов пластинчатого сложения, подвергается многократной обработке газовым потоком большой скорости, отчего агломераты частиц приходят во взаимное столкновение и распадаются на элементарные частицы с диам. $< 10\ \mu$, в том числе $> 75\%$ частиц $< 2\ \mu$. С. Туманов

23981 П. Печь для обжига керамических изделий. Жильсон (Four pour cuire les produits céramiques. Gilson P. Ch. J.). Франц. пат. 1114804 (DD), 17.04.56 [Ind. céram., 1956, № 476, 150 (франц.)]

Процесс обжига керамич. изделий в туннельной печи состоит в том, что изделия располагаются на подвижном поду из твердого материала (напр., из SiC). Под состоит из плит, снабженных нагревателями сопротивления; плиты, в свою очередь, могут скользить по поду туннеля от входа до конца туннеля. Преимуществом печи является легкая возможность включения нагревательных плит, если необходимо удлинить, укоротить или переместить зону обжига печи; равным образом легко осуществима замена нагревательных плит путем их выталкивания к выходу вместе с подвижным подом и изделиями. А. Новиков

23982 П. Способ спекания порошкообразных материалов. Вейль (Procédé de frittage des matiéres en poudre. Weill H. B.). Франц. пат. 1028944, 28.05.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 22, 5173 (нем.)]

Подлежащий спеканию порошкообразный материал смешивают с флюсом и пластификатором и смеси придают желаемую форму. Формовки высушивают и подвергают спеканию при т-ре, несколько низшей огнеупорности материала. В качестве флюса применяют жидкий или растворимый в испаряющемся р-рителе материал, который при высыхании твердеет, обладает растворяющей способностью по отношению к окислам металлов и испаряется при т-ре спекания, напр., органич. силикат или силикон, растворимый в спирте. Так можно применять р-р этилсиликата в слегка подкисленном спирте или растворимые в воде силикаты металлов, напр. силикат Na. Флюсами также могут служить бораты металлов, органич. бораты, фториды B, Si и др., галоидные соли металлов и органич. соединения Al. В качестве пластификаторов служат эфир, сложный эфир целлюлозы, желатина и т. п. С. Туманов

23983 П. Производство сложного металлокерамического материала (Manufacture of composite metal-ceramic material) [Soc. Nationale d'Étude et de Construction de Moteurs d'Aviation]. Англ. пат. 723842, 9.02.55

Процесс произ-ва огнеупорного и механически прочного материала из смеси металла и керамич. несиликатных составляющих для лопаток к газовым турбинам состоит в раздельном нагревании компонентов до температур, при которых они размягчаются и одновременно раздельно распыливаются на подставку. Аппарат для распыливания состоит (рис. А) из кислородно-ацетиленовой горелки *1*, через пламя которой равномерно подается тонкий стержень или проволока *2* из необходимого плавящегося металла и через сопло *3* с помощью сжатого воздуха распыливается на подставку *4*, подогреваемую спец. печью *5*. Другой подобный нагнетательный прибор *6* распыливает порошкообразный керамич. материал, поступающий из бачка *7* на ту же подставку *4*. По охлаждении сложный материал отделяется от подставки. Нагнетательные аппараты могут работать как одновременно отлагая на подставку равномерную смесь указанных материалов, так и поочередно отлагая послойно оба компонента. В качестве металла может применяться сталь или сплав, содержащий Ni, Cr, Co. В качестве керамич. составляющей берутся окислы, карбиды, нитриды, бориды или смесь этих материалов вместе со связующим, которым являются остекловывающие агенты, как B_2O_3, Li_2O. Располагая целый ряд распылителей в определенных местах (рис. Б), можно отлагать металл и керамику на непрерывно движущейся на роликах *8* подставке. Подставкой может служить как металлич., так и огнеупорная форма, с которой по охлаждении сложный материал снимается. В целях увеличения пористости материала один из компонентов частично может быть заменяем третьим составляющим, который может быть органич. или органометаллич. материалом или минер. солью, улетучивающейся или разлагающейся при нагревании.



С. Туманов

23984 П. Способ обжига огнеупоров, изготовленных из основных окислов, гидратированных влажностью воздуха, особенно доломитовых. Шмеллекамп (Verfahren zum Brennen von feuerfesten Steinen aus basischen, durch Luftfeuchtigkeit hydratisierbaren Oxyden, insbesondere von Dolomitsteinen. Schmellekamp Wilhelm). Австр. пат. 180230, 21.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7295 (нем.)]

Сырец основных огнеупоров, спрессованный предварительно под высоким давлением, вводят сразу в нагретую печь, предпочтительно туннельную. Т-ра печи должна быть $\geqslant 150°$. Скорость ввода сырца должна быть установлена такой, чтобы т-ра образования гидрата ($\sim 400°$) на поверхности кирпича достигалась за такое короткое время, при котором не возникает брак сырца. С. Глебов

23985 П. Способ производства шлифовального полотна и бумаги. Грушка (Způsob výroby brusného plátna a papíru. Hruška Karel). Чехосл. пат. 83766, 3.01.55

Способ произ-ва шлифовального полотна и бумаги отличается тем, что в качестве абразивного зерна применяют молотый и классифицированный по крупности зерна рекристаллизованный или стекловидный базальт. С. Глебов

23986 П. Спекшиеся карбидные массы. Лукас, Уидман (Sintered carbide compositions. Lucas George W., Wiedman Carl S.) [General Electric Co.]. Пат. США 2731710, 24.01.56

В произ-ве карбидного режущего инструмента (РИ) используется преимущественно тонкодисперсный WC, один или в смеси с карбидами Ti, Zr, Ta и Nb, на связке из металлич. Co, Ni, Fe или их смесей. Размеры зерна WC обычно бывают 3—8 μ; кол-во металлич. связки 5—12%. Однако использование более крупных зерен WC в спеке многокомпонентного состава улучшает сопротивление износу и вязкость РИ. Предметом патента является изготовление Ри из массы, состоящей из 60—90 вес.% кристаллов WC, размерами 25—250 μ 5—30 вес.% другого карбида или смеси карбидов Ti, Ta, Zr или Nb и 1,5—10 вес.% связующих металлов Co, Ni, Fe или их смеси. Приведено 7 примеров рецептур. Данные испытаний РИ, изготовленного по 3 предложенным рецептурам, показали, что стойкость его в 3—25 раз выше, чем РИ из карболоя; скорость резания стали при опытах достигла 240 *м/мин* при глубине резания 3,2 *мм*. А. Новиков

23987 П. Спекшаяся масса на основе карбида вольфрама. Лукас (Sintered tungsten carbide composition. Lucas George W.) [General Electric Co.]. Пат. США 2731711, 24.01.56

Карбидный режущий инструмент (РИ) можно разделить на 2 категории: износоустойчивый и ударостойчивый. Износоустойчивость РИ достигается путем использовании WC с зерном 0,5—3 μ и миним. кол-ва металлич. связки (3—6%); удароустойчивость — путем увеличения кол-ва металлич. Co до 25% и использования WC с зерном 3—10 μ.. Согласно патенту, применяют WC с зерном 20—250 μ с преобладанием фракции 20—80 μ, вследствие чего повышается одновременно вязкость и износоустойчивость РИ. Кол-во WC в массе может изменяться от 54 до 97,7 вес.%. При кол-ве металлич. связки 5—25 об.% РИ спекается при 1475°, при 40—60% — при 1300°. Хотя спекание в атмосфере H_2 дает хорошие результаты, но еще лучше спекание в вакууме (при содержании связки $< 25\%$). Испытание РИ, изготовленного по предложенному способу, по сравнению с РИ прежнего состава, имевшим зерно WC размерами 2—8 μ, показало, что РИ с крупным зерном имеет производительность в 4—5 раз выше. А. Новиков

23988 П. Огнеупоры из карбида кремния. Николсон (Feuerfester Körper aus Siliziumcarbid. Nicholson Kenneth Charles) [The Carborundum Co.]. Пат.ФРГ 921559, 20.12.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6367 (нем.)]

Для получения изделий к порошку SiC добавляют тонкомолотый металлич. Si и 3—7% ZrO_2, перемешивают и формуют изделия. Изделия обжигают в атмосфере N_2 при 1400° и выше, при этом в связке образуется нитрид Si. Изделия применяют для футеровки печей, для горелок, сопел эксгаустеров, камер сгорания ракетных двигателей и турбинных лопаток. А. Новиков

23989 П. Шлифовальный инструмент и способ его изготовления. Дейвис (Schleifmittel und Verfahren zu seiner Herstellung. Davis Edward Perkins) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. ФРГ 888165, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7296 (нем.)]

Способ изготовления гибкого абразивного инструмента с зерном, закрепленным органич. связкой (фенолформальдегидные, мочевиноальдегидные, меламиноальдегидные или алкидные смолы), обладающей переменной жесткостью, возрастающей к рабочей поверхности, что достигается радиационным нагревом и добавкой в связку наполнителей с различной поглощающей способностью к ИК-лучам. Радиационный нагрев может быть дополнен электрич. ВЧ-нагревом. Н. Згонник

23990 П. Абразивные изделия. Прайс (Abrasive article. Price James E.) [Simonds Abrasive Co.]. Пат. США 2729553, 3.01.56

Производство абразивных изделий (АИ) на бакелитовой связке основано на применении термореактивных фенолальдегидных смол, которые переходят при горячем прессовании изделий через плавкую стадию в нерастворимое состояние. Для связывания воды, выделяющейся в процессе схватывания, в абразивную массу обычно добавляют CaO или MgO. Неполная гидратация добавок в процессе горячего прессования является причиной понижения механич. прочности АИ в условиях повышенной влажности. Целью патента является получение АИ повышенной механич. прочности, не понижающейся при хранении и в службе. Для этого в абразивную массу добавляют фториды щел.-зем. металлов. Обычно содержание абразивного зерна в АИ на бакелитовой смоле составляет 65—90%, остальное связка. Рекомендуется использовать связку, состоящую из 33—80% бакелита и 20—67% тонкомолотого (зерно 0,100—0,074 *мм*) наполнителя, в том числе $\geqslant 10\%$ CaF_2, MgF_2 или BaF_2 и $\geqslant 7\%$ CaO или MgO. АИ прессуют, нагревают до 165—205° и выдерживают при этой т-ре до 16 час. Приведено 6 примеров рецептур и свойства АИ. А. Новиков

23991 П. Эластичный абразивный листовой инструмент. Фригстад (Conformable abrasive-coated sheet material. Frigstad Rudolph S.) [Minnesota Mining & Manufacturing Co.]. Канад. пат. 514378, 5.07.55

Патентуется 4 варианта способа изготовления водостойкого, эластичного, растягивающегося во всех направлениях на 1/3 абразивного листового инструмента хорошо прилегающего к криволинейным поверхностям. Способ состоит в том, что на основу, изготовленную из волнистых, растягивающихся, различно переплетенных волокон или специально гофрированной бумаги, растягивающейся во всех направлениях, послойно наносится пленка укрепляющей термопластичной синтетич. смолы, слой связующего покрытия, абразивное зерно и закрепляющий слой смолы. Н. Згонник

23992 П. Абразивные изделия. З а л у д (Abrasive article. Z a l u d C h a r l e s A.), [Titan Abrasives Co.]. Пат. США 2734813, 14.02.56

Способ изготовления абразивных изделий на бакелитовой и других термореактивных смолах отличается тем, что в шихту, помимо абразивного зерна и связки, вводится наполнитель, (криолит, плавиковый шпат, магнезия или др.) с зерном < 0,074 *мм* в повышенных кол-вах 67—95% от веса связки. Этот инструмент обладает высокой производительностью и низким тепловыделением при шлифовании. Н. Згонник

См. также: Кислотостойкая керамика 25439. Обогащение глин в гидроциклоне 25485. Исследование древнерусской керамики 21829. Кислотостойкое эмалирован. оборудование 25440. Огнестойкие силикатные покрытия 25441.

Вяжущие материалы, бетон и другие строительные материалы

Редакторы: *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

23993. Новые строительные материалы в Германской Демократической Республике. З л о т к о в с к и й (Nowe materiały budowlane w Niemieckiej Republice Demokratycznej. Z ł o t k o w s k i Z y g m u n t), Mater. budowl., 1956, **11**, № 10, 341—343 (польск.)

В ГДР освоено произ-во новых стройматериалов — гипсо-стеклянных (ГС) и креозоло-стеклянных (КС) плит. Исходным продуктом является стеклянная пряжа, изготовленная различными способами. Из полученного волокна изготовляются плиты, которые подвергаются пропитке спец. составом: водн. р-ром креозоловой смолы с небольшой добавкой MgO в качестве гидрофобизатора и катализатора или водн. р-ром гипса довольно тонкого помола (15% остатка на сите 4900 *отв/см²*) с добавкой замедлителя. После пропитки плиты прессуются и приобретают прочность при изгибе вдоль стеклянного волокна: КС 1200, ГС 300 *кг/см²* и поперек волокна: КС 800, ГС 200 *кг/см²*. Содержание стеклянной арматуры и пропиточного материала в плитах КС 50 : 50, в плитах ГС 12 : 88. Б. Левман

23994. Главные направления развития промышленности строительных материалов в пятилетнем плане. К е р н о ж и ц к и й, Г р а д о в с к и й (Główne kierunki rozwoju przemysłu materiałów budowlanych w planie 5-letnim. K i e r n o ż y c k i A l e k s a n d e r, G r a d o w s k i T a d e u s z), Mater. budowl., 1956, **11**, № 10, 316—322 (польск.)

К 1960 г. выпуск стройматериалов в ПНР возрастет не менее, чем на 50% по каждому виду, капитальные вложения в пром-сть стройматериалов увеличатся на 80%, намечается широкая механизация трудоемких работ, внедрение автоматизации и новых технологических процессов. Б. Левман

23995. Новые строительные материалы для индустриального строительства за 10 лет. П е н ё н ж е к, Ш м а л ь (Nowe materiały budowlane dla budownictwa uprzemysłowionego w okresie dziesięciolecia. P i e n i ą ż e k S t a n i s ł a w, S c h m a l M i c h a ł), Mater. budowl., 1956, **11**, № 10, 300—309 (польск.)

Намечаемый пуск гипсового комбината в долине р. Ниды позволит значительно увеличить выпуск гипса. Перспективным вяжущим является пластичный шлаковый цемент мокрого помола с добавкой 15% портландцемента. Широкое применение в различных областях строительного произ-ва находят бетоны с легкими заполнителями — газо- и пенобетоны. В связи с форсированием строительства новых з-дов намечается значительное увеличение произ-ва железобетонных изделий в 1960 г.— до 3,2 млн. *м³*, что в 6 раз больше выпуска 1955 г. Около 80% всей продукции будет выпущено на 107 новых з-дах. Б. Левман

23996. Аппаратура для термографического анализа до 1500°. К р е м е р (Apparatur zur Differentialthermoanalyse bis 1500° C. K r ä m e r H.), Zement—Kalk—Gips, 1956, **9**, № 8, 358—360 (нем.; рез. англ., франц.)

Описывается установка с Pt-печью и программным датчиком, приспособленная для работ при высоких т-рах (до 1500°). Е. Штейн

23997. Слабообожженная известь, получаемая путем обжига доломита на коксе при большом избытке воздуха. Э й г е н (Weichgebrannter Dolomitkalk durch Koksverbrennung mit hohem Lunftübercohuß. E i g e n H a n s.), Tonind.-Ztg., 1955, 79, № 21-22, 331—337 (нем.)

При обжиге доломита в шахтных печах на коксе с избытком воздуха в 15—50% получается слабообожженный продукт. Данные теплового баланса отдельных зон шахтных печей хорошо совпадают с практич. данными. Несмотря на значительный избыток воздуха термич. к. п. д. печи составляет ~ 80% и может быть повышен до 87% за счет улучшения изоляции печи. Для улучшения теплообмена применяются спец. «теплоносители» — шамотные тела с металлич. оболочками и сердцевиной, которые отделяются от обожженного продукта с помощью электромагнитной сепарации и вновь загружаются в печь вместе с шихтой. При данном способе в отходящих газах содержание CO ничтожно (0,0—0,5%). Шамотная футеровка печи служит в течение многих лет. А. Полинковская

23998. Цветной силикатный кирпич. П а в л о в П. Т., Новая техн. и передов. опыт в стр-ве, 1956, № 11, 24—26

Освоено изготовление и применение для облицовки стен кирпичных зданий цветного силикатного кирпича. Добавляемая в качестве красителя цемянка в кол-ве 15—20% от веса силикатной массы на 40—50% повышает прочность кирпича и его атмосфероустойчивость. Приводится технологич. схема произ-ва. М. Степанова

23999. Гидротермальная обработка известково-лёссовой смеси. Р а х м а т у л л и н Ф. А., Г о р д о в а З. П., Тр. Ин-та химии. АН КиргССР, 1956, вып. 7, 57—64

Исследования по использованию местных лёссовых отложений в качестве сырья для произ-ва автоклавных стеновых материалов показали, что обработка в автоклаве обеспечивает твердение известково-лёссовой смеси с 5 и 8% извести. Наилучшие результаты дает запарка при 15 *ати*, в некоторых случаях при 10 *ати*. При месячном хранении запаренных образцов на воздухе, в воде, в CO_2 и воздушно-влажной среде наибольший рост прочности получен в случае воздушного хранения, наименьший — при твердении в воде. Увеличение давления прессования во время формовки образцов вызывает повышение прочности, особенно при переходе от пластич. формования к прессованию под давл. 100 *кг/см²*. В. Довжик

24000. Производство силикатного кирпича в Польше. Д о б е к, С к о с к е в и ч (Przemysł cegły wapienno-piaskowej w Polsce. D o b e k J a n, S k ó s k i e w i c z J e r z y), Mater. budowl., 1956, **11**, № 10, 310—313 (польск.)

Рассматриваются задачи пром-сти. Б. Левман

24001. Алюмосиликатный кирпич из горелых пород Кузбасса. К н и г и н а Г. И., Тр. Новосибир. инж.-строит. ин-та, 1955, 5, 187—206

Приводятся результаты исследования природных и отвальных горелых пород (ГП) Кузбасса. Последние представляют собой сланцевые аргиллиты, алевролиты и песчаники, содержащие небольшое кол-во угли-

стых и карбонатных примесей — известняка и доломита. В основном они характеризуются пемзовидным строением. Цвет их зависит от т-ры и газовой среды, при которой они подвергались самовозгоранию. Средний уд. вес ГП 1,9, об. вес изменяется от 1,3 до 1,7 $т/м^3$ и соответственно водопоглощение колеблется от 2 до 12%. Насыпной об. вес дробленой ГП 1,0—1,3 $т/м^3$. Механич. прочность их в зависимости от структуры и минералогич. состава колеблется от 150 до 1000 $кг/см^2$. Содержание углистых примесей в ГП колеблется в пределах 0,3—20,6%. Наличие в них выгорающих примесей более 2—2,5% резко снижает гидравлич. активность ГП; строительные материалы, изготовленные из такого сырья, являются неморозостойкими. Разработана технология произ-ва алюмосиликатного кирпича, отличающаяся введением в шихту извести-пушонки вместо кипелки, добавкой 2% двуводн. гипса и пропариванием спрессованных изделий при атмосферном давлении. Д. Шапиро

24002. Реологические исследования процессов твердения гипса. **Ратинов В. Б., Розенберг Т. И., Богаутдинова Г. Г., Сталикова Г. Д.,** Коллоид. ж., 1956, № 2, 237—241

В работе исследовалась система $CaSO_4 — H_2O$. Пластич. и эффективная вязкость определялись на капиллярном вискозиметре АКВ-2, при т-ре 20 ± 1°. Получены линейные зависимости градиента скорости от напряжения сдвига при изменении водогипсового соотношения и в зависимости от времени существования системы. Исследовано изменение вязкости теста в зависимости от водогипсового соотношения для различных гипсов. Определена зависимость статич. предельного напряжения сдвига во времени. Авторы делят процесс твердения на 2 четких периода. Предложен номографич. метод нахождения нормальной и рабочей густоты затворения гипса. В. Потапов

24003. Изучение минеральных вяжущих веществ на автоматическом капиллярном вискозиметре. **Ратинов В. Б., Розенберг Т. И., Богаутдинова Г. Г.,** Завод. лаборатория, 1956, **22,** № 6, 743—745

Описано применение автоматического капиллярного вискозиметра (АКВ-2) для определения нормальных и рабочих густот затворения гипсовых и цементных масс и кинетики изменения их пластич. свойств. Отмечается, что для водогипсовых отношений с отклонениями от нормы в ± 5% применимо ур-ние Эйнштейна $\eta = \eta_0(1 + \varphi_\alpha)$, что позволяет дать номографич. метод нахождения нормального водовяжущего отношения по одному соотношению гипс — вода, выбранному в указанных пределах. Отмечаются преимущества применения АКВ-2 по сравнению со стандартным способом. А. Кислинский

24004. Схватывание гипсовой штукатурки. **Пауэлл** (Setting of gypsum plaster. **Powell D. A.**), Nature, 1956, **178,** № 4530, 428—429 (англ.)

Автор исследовал различные образцы строительных гипсовых штукатурок и установил, что перед началом схватывания в них появляется некоторое кол-во кристаллич. двуводн. гипса. На основе своих наблюдений автор приходит к выводу, что начальное уплотнение штукатурного р-ра вызывается образованием этих небольших кол-в кристаллов двуводн. гипса, и таким образом, схватывание гипсовой штукатурки представляет собой процесс кристаллизации.

Б. Левман

24005. Получение строительных материалов из двуводного гипса без термической обработки. **Ривлин И. И., Папкова Л. П.,** Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, 8, 219—223

В опытах по получению строительных материалов из природного двуводного гипса (ДГ) без термич. обработки использовался гипсовый камень Артемовского месторождения с содержанием (в %): CaO 32,1, SO_3 46,71, H_2O (гидратная) 20,86. Установлено, что при определенной тонкости помола (остаток ≤ 10% на сите 4900 $отв/см^2$), оптимально низкой влажности (8%), высоком давлении прессования и несколько повышенной т-ре возможно получение вполне морозостойкого материала с прочностью на сжатие (ПС) через 28 дней до 300 $кг/см^2$, что значительно превышает ПС природного гипсового камня. Увеличение давления прессования со 150 до 1000 $кг/см^2$ и т-ры хранения образцов (с 18 до 30°) повышает ПС ДГ. Увеличение добавки катализатора Na_2SO_4 от 0,5 до 2% не оказывает влияния на ПС. В отличие от строительного гипса ПС спрессованного порошкообразного ДГ с возрастом непрерывно увеличивается. Показано, что при упомянутой обработке твердение двугидрата может происходить в условиях, исключающих протекание процессов дегидратации. В. Довжик

24006. Повышение водостойкости смешанного гипса и бетона на его основе. **Скубаренко Н.,** Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 8, 27—28

Изучено влияние хим. состава и структуры доменного шлака, кол-ва добавляемой тонкомолотой извести кипелки, активности высокопрочного гипса и условий твердения на водостойкость смешанного гидравлич. гипса. Хороший результат дает добавка ≥50% тонкомолотых нейтр. доменных шлаков, содержащих CaO 42÷46% и MnO 3,2 ÷3,6%, модуль основности которых 0,92—0,98. Гидравлич. гипс с добавкой такого шлака обладает достаточно высокой прочностью и морозостойкостью. Добавка извести оказалась эффективной только при использовании кислых доменных шлаков, содержащих ≤40% CaO и 5% MnO. Активность высокопрочного гипса не оказывает прямого влияния на повышение водостойкости смешанного вяжущего. Для получения водостойких изделий из смешанного гидравлич. гипса на основе кислых доменных шлаков необходимо пропаривать эти изделия. И. Смирнова

24007. Влияние гидравлических добавок на образование сульфоалюмината кальция при взаимодействии трехкальциевого алюмината и гипса. **Колонтаров И. Х., Ташпулатов Ю. Т.,** УзССР фанлар Акад. ахбороти, Изв. АН УзССР, 1956, № 4, 49—62 (рез. узб.)

Данные о хорошей сульфатостойкости глинит-портландцемента не согласуются с обычными представлениями о вредной роли сульфоалюмината Ca в портландцементе. С целью выяснения причины высокой сульфатостойкости глинит-портландцемента изучались системы: $C_3A—SaCO_4—H_2O$, $C_3A—CaSO_4—CaO—H_2O$, $C_3A—CaSO_4—CaO$ — глинит — H_2O, $C_3A—CaSO_4$— обожженный каолин — H_2O, $C_3A—CaSO_4—(2SiO_2 + Al_2O_3) — H_2O$, $C_3A—CaSO_4—CaO$—трепел—H_2O, $C_3A—CaSO_4—SiO_2—CaO—H_2O$, $C_3A—CaSO_4— CaO$ — высокообожженная глина — H_2O, $CaO—CaSO_4$ — обожженный каолин — H_2O. Колич. состав каждой системы был выбран с таким расчетом, чтобы можно было приблизиться к глинит-портландцементу, содержащему 60% клинкера и 40% глинита. Установлено, что во всех изученных системах образуется сульфоалюминат Ca. В присутствии глинистых добавок кол-во образующегося сульфоалюмината Ca увеличивается (за счет участия в р-ции активного глинозема). Когда кол-во и активность глинита достаточны, чтобы понизить конц-ию извести в жидкой фазе до такой величины, которая определяет существование низкоосновных гидроалюминатов, образование сульфоалюмината Ca происходит через жидкую фазу, не вызывая вредных напряжений. Считается, что кристаллизующийся при этом в большом кол-ве сульфоалюминат Ca способ-

ствует упрочнению структуры и является полезным компонентом в процессе твердения. П. Беренштейн

24008. О включениях MgO в некоторых клинкерных минералах. Мюллер-Хессе, Швите (Über die Einlagerung von MgO in einige Zementklinkermineralien. Müller-Hesse H., Schwiete H. E.), Zement — Kalk — Gips, 1956, 9, № 9, 386—389 (нем.; рез. англ., франц.)

На основе литературных данных и собственных исследований авторы рассматривают вопрос о том, в какой форме MgO может находиться в цементе. Рентгенографич. исследование клинкерных минералов показало, что они содержат в себе некоторое кол-во MgO. В клинкерных минералах ионы Mg размещаются в промежутках между ионами основных элементов решетки, а в кристаллах мелилитовой группы замещают ионы основных элементов. В решетку трехкальциевого силиката может входить ~1% MgO и одновременно с этим 2,5% Al_2O_3. В двухкальциевом силикате содержится MgO 0,5%, в C_4AF 2—3% и в C_3A ~2,5%. Общее кол-во MgO в портландцементе нормального состава, способное проникнуть в решетку отдельных минералов, составляет 1—1,5%. Остальная часть MgO в цементе, очевидно, находится в свободном виде, т. е. в форме периклаза, запоздалая гидратация которого может вызвать неравномерное изменение объема цементного камня. Б. Левман

24009. Влияние дарбазинской опоки на свойства портландцемента. Мякинченко М. И., Изв. АН УзССР., 1956, № 5, 33—43 (рез. узб.)

Проводились опыты по влиянию добавки дэрбазинской опоки (ДО) с гидравлич. активностью 350—360 *мг/г* C_4 на свойства хилковского портландцемента (ПЦ); состав (в %): C_3S 46, C_2S 30, C_3A 2, C_4AF 19. Высокая активность ДО и низкое содержание C_3A в ПЦ позволили получить сульфатостойкий ПЦ со свойствами, аналогичными глиеж-ПЦ при добавке всего 10—15% ДО. Большее содержание ДО значительно понижает первоначальную прочность (П), морозо- и атмосферостойкость ПЦ и его устойчивость в магнезиальных сульфатных водах с содержанием $Mg^{2+} > > 800$ *мг/л*. Малоактивный кзылкийский глиеж (гидравлич. активность 53—55 *мг/г*) оказывает аналогичное отрицательное действие лишь при его добавке свыше 50% от веса ПЦ. Испытание на атмосферостойкость производилось определением П на разрыв растворных образцов, твердевших в течение 2 лет на воздухе и при комбинированном хранении. П образцов из чистого ПЦ или с добавкой ДО до 15% и глиежа до 50% в течение 2 лет увеличилась в два раза по сравнению с марочной П. В. Довжик

24010. Некоторые свойства искусственных камней и тонкий помол цемента. Матвиенко А. Д., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, 8, 215—218

Сравнение цементов заводского помола с тонкомолотыми цементами (ТЦ) с уд. поверхностью ~ 10 000 *см²/г* и наибольшей крупностью зерен 15 μ показало, что ТЦ отличаются большей усадкой и набуханием в раннем возрасте и что разница в величине объемных деформаций исчезает через 1—3 месяца. Агрессивные среды не оказывают особого влияния на уменьшение прочности ТЦ. Воздухоустойчивость р-ра из ТЦ не ниже, чем для обычных цементов, а для шлакопортландцемента тонкий помол значительно повышает воздухоустойчивость. В. Довжик

24011. Действие хлористого натрия на цемент. Гниши, Раденти (Azione del cloruro di sodio sul cemento. Gnisci S., Radenti G.), Cemento, 1956, 53, № 6, 3—10 (итал.)

Рассмотрен вопрос о цементации при бурении с целью изолировать пласты каменной соли. Цементные р-ры рекомендуется изготовлять на насыщ. р-ре NaCl. Исследования показали, что р-р NaCl, имеющий конц-ию до 8—10%, является ускорителем твердения. При более высокой конц-ии р-ра сроки схватывания возрастают. Прочность р-ров, изготовленных на насыщ. р-ре NaCl, ниже чем изготовленных на обычной воде. Падение прочности зависит от вида цемента и колеблется в месячном возрасте в пределах 7—35%. Сцепление р-ров, затворенных насыщ. р-ром NaCl с поверхностью каменной соли. значительно выше, чем в случае применения р-ров на обычной воде. И. Смирнова

24012. Контроль содержания извести в портландцементном клинкере. Дал (Control of the lime balance in portland cement clinker. Dahl L. A.), Rock Prod., 1956, 59, № 8, 154, 156, 158, 160, 162, 166 (англ.)

В технологии цементного произ-ва большую роль играет правильный расчет состава сырьевой смеси и, главное, соотношения между CaO и другими компонентами. Основой для этого расчета является так называемый «технич. предел содержания извести» в сырьевой смеси (а, следовательно, в клинкере). Ф-ла технич. предела CaO имеет вид: $CaO_{макс} = 2{,}80\ SiO_2 + 1{,}18\ Al_2O_3 + 0{,}65\ Fe_2O_3$ и охватывает все главные компоненты портландцементного клинкера. Контролировать правильность расчета сырьевой смеси можно по отклонениям от величины технич. предела CaO. Для этого достаточно обжечь образцы сырьевой смеси при соответствующей т-ре и определить содержание свободной CaO. Продолжительность обжига и т-ра устанавливаются опытным путем. Б. Левман

24013. О возможности получения клинкера с коэффициентом насыщения известью более единицы. Юнг В. Н., Тимашов В. В., Цемент, 1956, № 4, 4—6

Исследовалась возможность образования твердых р-ров алюмоферритов Ca в системах C_3A—C_4AF, C_4AF—CaO, C_6A_2F—CaO, C_6AF_2—CaO и в 3 смесях C_3A—C_4AF—CaO. Исследованные смеси составлялись из готовых клинкерных минералов. Минералы синтезировали из х. ч. материалов. При образовании алюмоферритов Ca состав их стремится к некоторому предельному по содержанию CaO составу. В клинкерах, глиноземистый модуль которых равен и меньше 1,79, кол-во содержащейся CaO в C_3A и C_4AF недостаточно для образования такого насыщ. алюмоферрита («целита»). Насыщение его происходит за счет части CaO, назначенной по расчету для образования C_3S. Следовательно, для клинкеров с $p < 1{,}79$ расчетную величину КН можно значительно повысить, напр. до 1,0 или даже выше. И. Смирнова

24014. Отклонения, наблюдаемые при обжиге портландцементного клинкера. Вирелла (Des irrégularités observées dans la cuisson des clinkers à siment portland. Virella A.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1956, № 490—491, 173—177 (франц.; рез. англ.)

Известно, что хим. состав клинкера не равноценен составу сырьевых материалов даже в том случае, если применяемое топливо не имеет золы. Содержание кремнезема увеличивается, а извести уменьшается. В спекшейся корочке на огнеупорной футеровке и в кольцах пониженное содержание извести выражено очень отчетливо. С другой стороны пыль, уносимая тягой, содержит повышенное кол-во извести. Причина заключается в сегрегации компонентов сырьевой смеси. Частицы разделяются по размерам под действием медленного перемешивания и наиболее мелкие известьсодержащие частицы уносятся отходящими газами. Тонкое измельчение сырьевых материалов в сочетании с интенсивным перемешиванием предупреждает сегрегацию. Библ. 27 назв. И. Смирнова

24015. Влияние режима обжига и охлаждения клинкера на его структуру. Астреева О. М., Цемент, 1956, № 4, 21—23

Состав и структура минералов цементного клинкера зависят от качества подготовки сырья, условий обжига и режима охлаждения, что отражается на свойствах цемента. Так, напр., в клинкерах с повышенным содержанием щелочей кристаллы алита имеют неправильную и даже округлую форму. На быстрое прохождение клинкером зоны обжига указывает наличие значительных включений кристаллов белита в кристаллах алита. В случае быстрого охлаждения клинкера зерна белита имеют ровные округлые края. В медленно охладж. клинкерах зерна белита имеют неровные края. Грубый помол сырья вызывает как неравномерное распределение минералов в клинкере, так и неравномернозернистую структуру. И. Смирнова

24016. К вопросу о морозостойкости цементов. Чернин (Zur Frage der Frostbeständigkeit der Zemente. Czernin W.), Z. Österr. Ingr- und Archit.-Vereines., 1956, **101,** № 13-14, 141—145 (нем.)

Исследовано влияние добавки необожженного и обожженного при различных т-рах трасса на морозостойкость (М) портландцемента. Оценка М производилась путем определения остаточного расширения образцов-призм из портландцемента «225» с добавкой 15—30% трасса после 20—160 циклов замораживания и оттаивания. Определялась также прочность при сжатии и изгибе. Установлено, что при добавке необожженного трасса в результате попеременного замораживания и оттаивания наблюдается снижение прочности и резкое увеличение остаточного расширения. Добавка обожженного при 500—700° трасса приводит к заметному повышению прочности, существенному улучшению М, сокращению срока схватывания. При добавке обожженного при 800° трасса сроки схватывания практически не изменяются, а снижение прочности и М становится менее заметным. П. Беренштейн

24017. Испытание польских цементов по ускоренному методу ЦНИПС-2. Малиновский (Badania polskich cementów skróconą metodą «CNIPS-2». Malinowski Roman), Zesz. nauk, Politechn. warsz., 1956, № 22, 83—93 (польск.)

Проведенные опыты по применению ускоренного метода испытаний цементов, разработанного И. М. Френкелем, показали, что этот метод непригоден для польских цементов. Основная причина: большие расхождения в результатах, полученных при испытании пропаренных кубиков, с одной стороны, и балочек, применяемых в Польше для стандартных испытаний прочности. Б. Левман

24018. Диаграмма для расчета трехкомпонентной сырьевой смеси. Вера (Graph solves three-component mixtures. Vera Arturo, Jr), Chem. Engng, 1956, 63, № 4, 210 (англ.)

Предлагаемая автором треугольная диаграмма позволяет упростить процесс расчета 3-компонентной сырьевой смеси для произ-ва цемента. Б. Левман

24019. Современные достижения в производстве продуктов из шлаков. Пирсон (Recent technical developments in processing slag products. Pearson B. M.), Rock Prod., 1956, **59,** № 2, 112, 114, 116, 121, 145, 148, 150, 152, 154, № 3, 78, 80, 98 (англ.)

Обзор методов произ-ва продуктов из доменных и других металлургич. шлаков в США и Европе. Описана грануляционная мельница Ондербека (ФРГ), диам. 2,5 *м*, производительностью 20—25 *т/час*; расход воды ~0,7 *м*^{3}*/т* продукта. Описан процесс сухой грануляции увлажненным воздухом Янтцена (ФРГ); производительность 20—25 *т/час*; расход воздуха 155 *нм*^{3}*/т*, воды 0,15 *м*^{3}*/т*. Приведена характеристика гранулированных шлаков (ГШ). Гидравлич. характеристики ГШ обусловливаются содержанием расстеклованной фракции или быстротой их охлаждения во время грануляции. Рассмотрено влияние т-ры охлаждающей воды на ход процесса грануляции. Влажность ГШ должна быть минимальной. В. Злочевский

В 1948 г. в Германии только $^1/_3$ общего кол-ва доменного шлака перерабатывалась в шлаковый песок, часть которого использовалась в произ-ве вяжущих в-в. Для превращения шлака в цемент требуется ~ $^1/_4$ того кол-ва тепла, которое необходимо для получения портландцемента. Можно получить шлакопортландцемент, содержащий до 90% шлака, который в 28-дневном возрасте обладает значительной прочностью. Приведен график, характеризующий зависимость между влажностью шлака и дополнительными затратами на 1 *т* шлака. Между размалываемостью шлака и его об. весом существует прямолинейная зависимость. Легко размалываемые шлаки имеют об. в. 300—600 *г/л*, трудно размалываемые — 1000 *г/л*. Для легко размалываемых шлаков расход энергии на помол составляет 30 *квт-ч/т*, а для трудно размалываемых до 70 *квт-ч/т*. И. Смирнова

24020. Производство гипсо-шлакового цемента из золы каменных углей. Сагава (常磐炭灰原料とするセシコウスラグセメントの製造について 佐川 治男), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58,** № 9, 660—661 (япон.)

24021. Дальнейшие исследования влияния органических веществ на твердение цементно-грунтовых смесей. Клэр, Шервуд (Further studies on the effect of organic matter on the setting of soil-cement mixtures. Clare K. E., Sherwood P. T.). J. Appl. Chem., 1956, **6,** № 8, 317—324 (англ.)

Изучалось влияние различных органич. в-в, содержащихся в почве, на процесс схватывания и твердения цементногрунтовых смесей, применяемых для строительства дорог. Исследование проводилось по методу выделения органич. в-в из образцов почвы, взятых на месте строительства опытной дороги, и их фракционирования. Испытывалось влияние отдельных фракций полученных органич. в-в на схватывание образцов из обыкновенного портландцемента. Опыты с х. ч. в-вами показали, что в процессе замедления схватывания растворных смесей принимают участие как гидроксильные, так и карбоксильные группы. Механизм замедления обусловливается поглощением ионов Ca, выделяющихся при гидратации. Органич. в-ва в почве, образовавшейся из известкового камня, не оказывают замедляющего влияния на схватывание р-ра. Б. Левман

24022. Влияние обожженных лёссов на твердение силикатного цемента. Рахматуллин Ф. А., Гордова З. П., Тр. Ин-та химии АН КиргССР, 1956, вып. 7, 51—56

Добавка лёсса (Л), обожженного в течение 4—8 час. при 750—850°, в кол-ве 30—50% незначительно понижает прочность портландцемента, а при длительном твердении дает р-р с равной или большей прочностью. Это явление объясняется наличием гидравлич. свойств у обожженных при т-ре 750—850° Л. Добавка Л, обожженного при более низкой или высокой т-ре, ведет себя как инертный разбавитель и понижает прочность цемента. В. Довжик

24023. Заменитель цемента. Соловьев Е., Колхозное произ-во, 1956, № 10, 36—37

Описан опыт изготовления и применения в строительстве вяжущих материалов из местного сырья

(шлак, известь, песок, кирпичный бой) при помощи сверхтонкого помола их в вибромельницах.

М. Степанова

24024. Изоляционный огнеупорный кирпич для футеровки вращающихся печей цементного производства. Чирки (Isolierende fuerfeste Steine für Ofenauskleidungen von Zementdrehöfen. Tschirky L.), Radex Rundschau, 1956, № 3, 119—139 (нем.; англ., рез. франц.)

Показаны преимущества изоляционного огнеупорного кирпича. Особое внимание обращено на экономию тепла в тех зонах печи, где большая часть тепла поглощается сырыми материалами. Длина этих зон составляет ~ ²/₃ длины печи и, по мнению автора, их можно изолировать изоляционным огнеупором. Обстоятельно рассмотрены толщина футеровки, ожидаемая продолжительность ее службы, эффективность использования и физ.-хим. свойства рекомендуемых материалов. Вопрос о применении изоляционного кирпича в печах, не оборудованных установками для использования тепла отходящих газов, должен быть тщательно продуман в каждом отдельном случае.

И. Смирнова

24025. Новая мощная печь на цементном заводе «Форт Уайт» фирмы «Канада симент». Гутшик (Canada cement's largest kiln doubles capacity of Ft. Whyte plant. Gutschick Kenneth A.), Rock Prod., 1956, 59, № 8, 94, 96, 99, 101, 104, 106, 204 (англ.)

Новый цементный з-д по мокрому способу произ-ва, построенный в 1955 г., оборудован одной вращающейся печью фирмы Смидт 3,6 × 135 *м* с колосниковым холодильником. Производительность печи 790 *т/сутки*. Помол сырья производится в открытом цикле, помол клинкера — в замкнутом цикле с воздушными сепараторами. Весной 1957 г. должна вступить в строй 2-я печь таких же размеров, что увеличит производительность з-да вдвое. Новая печь, как и старая, работает на жидком топливе. Для синхронизации скорости питания и вращения печи применена впервые в цементной пром-сти система Уорд — Леонард, обеспечивающая плавный перевод скоростей с малыми колебаниями. В цепной зоне протяжением ~20 *м* навешены 810 цепей в форме гирлянд. Уловленная пыль возвращается в печь за цепной завесой. После пуска 2-й печи на новом з-де печи старого з-да будут полностью переключены на произ-во спец. (сульфатостойкого) цемента.

Б. Левман

24026. Короткая печь с гранулятором и движущейся решеткой.— (Short kilns with pelletiser and travelling grate.—), Cement and Lime Manufact., 1956, 29, № 5, 61—64 (англ.)

Американская машиностроительная фирма «Аллис-Чалмерс» построила опытную установку для разработки и проверки способа обжига клинкера в короткой вращающейся печи с конвейерным кальцинатором, названной печью Аллис-Чалмерс-Леллеп. Установка состоит из гранулятора, подвижной решетки, на которой происходит подсушка и частичный обжиг гранул, и короткой печи. Гранулятор представляет собой тарелку, расположенную под углом 60° и вращающуюся со скоростью 12 об/мин. Тонкоразмолотая сырьевая мука, к которой добавляется 12—14% воды, превращается в гранулы размером от 6 до 18 *мм*. Гранулы поступают на решетку слоем толщиной 15 *см* и проходят сначала через сушильную камеру, где т-ра проходящих через материал газов равна 260—315°, а затем поступают в горячую камеру, где газы имеют т-ру 925—980°. Расход тепла на обжиг составляет 1060 *ккал/кг* клинкера.

Б. Левман

24027. Расчет аспирации цементных мельниц. Пиневич Г. В., Цемент, 1956, № 5, 19—20

Изложены простейшие термодинамич. принципы работы аспирации и на конкретном примере приводится основанный на них метод расчета.

М. Степанова

24028. Новый цементный завод в Синдри.— (New cement factory at Sindri.—), Chem. Age India, 1956, 7, № 2, 92—93 (англ.)

З-д оснащен новейшим оборудованием, и годовая производительность его составляет 200 тыс. *т*. В качестве сырья используется отход произ-ва удобрений — шлам из карбоната Ca, содержащий 80% воды.

И. Смирнова

24029. Фирма «Лоун стар» увеличивает мощность цементного завода Боннер Спрингс на 60%. Гутшик (Lone Star boosts Bonner Springs capacity 60%. Gutschick Kenneth A.), Rock Prod., 1956, 59, № 8, 120, 122, 124, 126, 129, 136, 140, 164 (англ.)

В дополнение к трем старым 65-*м* вращающимся печам на з-де установлена новая печь 3 × 102 *м* производительностью 425 *т/сутки* с колосниковым холодильником. Соответственно расширены и другие цехи. Установлены дополнительно две высокопроизводительные дробилки для вторичного дробления, сырьевая мельница Трейлор 3 × 3,6 *м*, работающая в замкнутом цикле с двумя виброситами, новый шламбассейн, цементная шаровая мельница Трейлора 3 × 4,8 *м*, работающая в замкнутом цикле с воздушным сепаратором. При установке этой мельницы применено новшество: 2-ходовый шнек, подающий измолотый материал из мельницы в сепаратор, охлаждается водой, что значительно снижает т-ру цемента. Печи приспособлены к работе на угольном, жидком и газовом топливе. Расход угля составляет ~ 265 *кг/т* клинкера в среднем по всем печам и ~ 240 *кг* по новой печи. Новая печь богато оснащена контрольно-измерительной аппаратурой. Печь цельносварная, на 5 опорах, с воздушным уплотнением головки. Наклон печи 3,65%.

Б. Левман

24030. Строительство нового завода. Херод (Construction in progress on new Ideal plant at Houston. Herod Buren C.), Pit and Quarry, 1956, 49, № 1, 135—136, 146 (англ.)

В дополнение к 3 работающим по мокрому способу печам строится 4-я длиной 135 *м* и диам. 3,6 *м*. Производительность печи 700 *т/сутки*. В печном цехе будет осуществлено кондиционирование воздуха.

И. Смирнова

24031. Повышение химической стойкости бетона обработкой его фтористым газом. Эрде (Fluorine gas makes concrete chemical-resistant. Eerde J. van der), Rock Prod., 1956, 59, № 8, 263, 266 (англ.)

Бетонные изделия подвергаются обработке газообразным SiF_4 в спец. туннельных устройствах. В результате р-ции между SiF_4 и составляющими гидратированный цемент соединениями, в первую очередь $Ca(OH)_2$, образуется CaF_2 и другие более стойкие по отношению к коррозии соединения. Одновременно в порах бетона откладывается SiO_2. Р-ция идет по ур-нию: $2Ca(OH)_2 + SiF_4 \rightarrow 2CaF_2 + SiO_2 + 2H_2O$. Наряду с $Ca(OH)_2$ SiF_4 реагирует с гидросиликатами Ca. С помощью этого метода обработки была изготовлена бетонная черепица размером 30 × 30 × 4,7 *см* при расходе цемента 235 *кг* на кубометр изделия, при этом кол-во газообразного SiF_4 составляло до 100 *л* на 1 *кг* изделий. В последнее время такому методу обработки подвергаются бетонные трубы, предназначенные к службе в особо суровых агрессивных условиях.

В. Горшков

24032. Электронное дозирование материалов при изготовлении сухих бетонных смесей. Ленхарт (Electronic proportioning for dry mix concrete pro-

ducts. Lenhart Walter B.), Rock Prod., 1956, 59, № 7, 148—150, 174 (англ.)

На з-де сухих бетонных смесей в Розвилл, шт. Калифорния (США), применена система автоматич. дозирования материалов с помощью электронных устройств. Автоматич. установка отвешивает заданные кол-ва портландцемента, песка и гравия из спец. бункеров в смесительное устройство непрерывного действия. Отсюда смесь скребковым транспортером подается на упаковочную установку, состоящую из взвешивающего дозатора, уравнительного бункера, электровибраторов для постоянного перемешивания смеси и машины для закупоривания мешков. Электронные контрольные устройства установлены на всех стадиях процесса, обеспечивая его равномерность и беспрерывность. Контрольный щит, смонтированный возле упаковочной установки, позволяет следить за нарушениями производственного процесса. Б. Левман

24033. **Добавки к бетону. Результаты исследований в лаборатории и на строительстве добавки «Лиссаполь». Цани** (Additivi per calcestruzzo-Risultati di prove di laboratorio e di cantiere con «Lissapol N». Zani V.), Cemento, 1956, 53, № 5, 7—14 (итал.)

Введение 0,05% от веса цемента добавки поверхностноактивного в-ва, не распадающегося на ионы, дает возможность увеличить удобообрабатываемость бетонной смеси без снижения прочности бетона. При равной удобообрабатываемости бетонной смеси с расходом цемента 350 *кг/м³* бетон без добавки имел предел прочности при сжатии 450 *кг/см²*, а с добавкой 0,05% «Лиссаполя» и при соответствующем уменьшении В/Ц 500 *кг/см²*. При сохранении заданной прочности и подвижности бетонной смеси введение этой добавки позволяет снизить расход цемента на 10%. И. Смирнова

24034. **Контроль качества бетона без разрушения. Стребелль** (Le contrôle non destructif des bétons. Strebelle J.), Pact, 1956, 10, № 3, 242—247 (франц.)

Рассмотрены следующие способы контроля качества бетона (Б) без разрушения: радиаграфия, применение ультразвука, склерометрия, определение деформаций с помощью датчиков сопротивления, определение об. веса уложенного Б. Радиаграфия применима для контроля правильности армирования железобетона. Измеряя скорость распространения ультразвука в Б, определяют динамич. модуль упругости Б, на основании чего вычисляется статич. модуль упругости и предел прочности Б. Склерометрич. метод является значительно менее точным, чем звуковой. Очень точен метод определения деформаций, основанный на применении датчиков. Об. вес Б определяют, измеряя поглощение Б γ-лучей. Для определения степени разрушения Б в сооружениях, вызванного воздействием различных факторов, следует считать наиболее приемлемым применение радиографии и ультразвука. Для определения коэфф. надежности бетонных сооружений необходимо знать прочность Б и существующие в нем напряжения. Прочность бетона определяют с помощью ультразвукового метода, а деформации — датчиками. И. Смирнова

24035. **К вопросу термической обработки бетонов. Антохи** (Asupra tratării termice a betonului. Antohi L.), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1956, № 6, 351—357 (рум.)

Термообработка бетона осуществляется с помощью увлажненного воздуха, получаемого непосредственным распылением воды в отходящих печных газах или горячем воздухе. При этом образуется воздушно-паровая смесь, которая, соприкасаясь с относительно холодным бетоном, охлаждается до т-ры ниже т-ры насыщения, в результате чего пары конденсировались, отдавая бетону теплоту испарения. Циркуляция воздушно-паровой смеси осуществляется вентилятором. При использовании отходящих газов, последние охлаждаются от 350° до 60—80° распылением холодной воды. В случае использования теплого воздуха его подогрев осуществляется с помощью отходящих газов. Приводится схема туннельной печи, применяемой для этой цели, а также схема установки для термич. обработки бетонных плит с помощью увлажненных газов. Дан термич. расчет процесса и установок. Перечислены технико-экономич. преимущества предлагаемого метода. Я. Матлис

24036. **Ячеистые бетоны. Скривен** (Cellular concretes. Scriven M. R.), Canad. Mining and Metallurg Bull., 1956, 49, № 532, 559—561 (англ.)

Изложена история развития произ-ва и применения легких бетонов и, в частности, ячеистых бетонов (ЯБ), отличающихся низким об. весом (400—800 *кг/м³*), теплопроводностью и усадкой, высокой огне- и морозостойкостью и средней прочностью. Хим. способы произ-ва ЯБ позволяют получить бетон более высокого качества, чем при применении механич. способов, но требуют строгого контроля за качеством сырья, т-рой и влажностью окружающей среды в период газообразования, высокой технич. оснащенности и больших капитальных вложений. В западной Канаде для произ-ва ЯБ используются чистый кварцевый песок, подвергающийся мокрому помолу до тонины цемента, портландцемент и порошкообразный Al в качестве газообразователя. В смесь при перемешивании для регулирования скорости схватывания и текучести вводятся добавки. Ссотношением между компонентами варьируется в зависимости от хим. анализа песка и цемента и требуемой плотности ЯБ. Р-ция газообразования начинается сразу же после заливки смеси в формы и продолжается в течение 30 мин. После 8—10 час. выдержки производится срезание избытка ЯБ в форме и запарка в автоклаве, вмещающем 12 форм, при давл. 10,8 *ат* и т-ре 175° в течение 24 час. ЯБ находят применение как теплоизоляционные и огнестойкие стеновые материалы. Б. Довжик

24037. **Освоение опытного производства газосиликатов в Чехословакии. Роса, Буреш** (Zavádění pokusné výroby plynosilikátů v ČSR. Rosa J., Bureš B.), Stavivo, 1956, 34, № 9, 313—316 (чеш.; рез. русс., нем.)

24038. **Легкие бетоны в Южной Африке. Фиск** (Lightweight concrete in South Africa. Fisk R. J.), Engr and Foundryman, 1956, 21, № 1, 57—61 (англ.)

24039. **Использование костры в промышленности стройматериалов. Вавржин** (Pazdeří — dosud málo využívaná stavební surovina. Vavřín F.), Stavivo, 1956, 34, № 9, 323—324 (чеш.; рез. русс., нем.)

24040. **Рост промышленности готового бетона в Великобритании. Джэксон** (The growth of the ready mixed concrete industry in Great Britain. Jackson G. P.), Cement, Lime and Gravel, 1956, 31, № 3, 129—132 (англ.)

24041. **Свойства замороженного бетона. Лёфквист** (Egenskaper hos frusen betong. Löfquist Bertil), Betong, 1956, 41, № 3, 155—163 (швед.; рез. англ.)

Образцы бетона, замороженные при т-ре —16°, на изгиб в $^1/_2$—2 раза прочнее таких же образцов, хранившихся при 20°. После замораживания и оттаивания наблюдалось остаточное удлинение, которое увеличилось с числом замораживаний и оттаиваний; это

явление может служить для оценки морозостойкости бетона. Чем больше влажность и содержание воздуха в бетоне, тем больше его удлинение при низкой т-ре, достигавшее до 0,03% при влажности бетона в 5,8—6,0%. К. Герцфельд

24042. **Некоторые области применения вакуумированного бетона.**—(Quelques réalisations en vacuum concrete.—), Bâtir, 1956, № 60, 120—131 (франц., нем., англ.)

Рассмотрены преимущества применения вакуумирования в произ-ве бетона и железобетона. Используя преимущества пластичной бетонной смеси на стадии формования, получают после вакуумирования бетон с высокими физ.-мех. показателями, что обусловливается величиной конечного В/Ц в пределах 0,30—0,36. Технико-экономич. преимущества применения вакуумирования заключаются в уменьшении расхода рабочей силы и энергии, экономии цемента до 20% при получении более прочного бетона, увеличении оборачиваемости опалубки или форм (в отдельных случаях число форм можно уменьшить на 80%), уменьшении производственных площадей для выдерживания изделий. И. Смирнова

24043. **О применении бетона и цемента.** Дюрье (Notes sur l'utilisation du béton et la pratique du ciment. Duriez M.), Navires, ports et chant., 1956, 7, № 76, 685—689 (франц.)

Для затворения бетонной смеси на всех цементах, за исключением глиноземистого, пригодна морская вода. Нельзя использовать для этой цели воду, содержащую органич. в-ва. Содержание взвешенных частиц в воде не должно превышать 2 *г/л* при затворении бетонной смеси, предназначенной для бетонирования железобетонных конструкций и 5 *г/л* для обычного бетона. Допускаемые нормы содержания в заполнителях сульфатов и сульфидов завышены. Особое внимание следует обращать на изменение объема песка при изменении его влажности. При ремонте кладки, сложенной на цементном р-ре, можно применять любой цемент, в том числе и глиноземистый, если р-р плотный и содержит достаточное кол-во вяжущего. Для предупреждения слишком быстрого испарения воды из свежеуложенного бетона и образования в нем микротрещин в 1-й период твердения служат водн. эмульсии или р-ры смол в органич. р-рителях, наносимые распылением на поверхность свежеуложенного бетона. Защитные покрытия должны иметь светлую окраску и обладать достаточным сцеплением с поверхностью бетона. Они должны сохранять свою целостность по крайней мере в течение 3 недель. Защитные покрытия следует наносить в тот момент, когда с поверхности свежеуложенного бетона исчезает пленка воды и она становится матовой. Флюатирование поверхности бетона с помощью кремнефтористых Zn и Mg вызывает увеличение прочности бетона на истирание, уменьшение водопроницаемости и увеличение стойкости к агрессивным воздействиям. Широко применяются гидрофобные в-ва, вводимые в массу бетона при его изготовлении, или наносимые на его поверхность в виде покрытий (силиконы, битумные краски, силикаты и кремнефториды). И. Смирнова

24044. **О проектировании высокопрочного бетона для напряженных конструкций.** Клюз (O projektowaniu betonu wysokowartościowego do konstrukcji sprężonych. Kluz Tomasz), Zesz. nauk. Politechn. Warsz., 1956, № 22, 3—33 (польск.)

Излагается предложенный автором способ проектирования состава высокопрочного бетона, основанный на применении известных ф-л. Для получения высокопрочного бетона был взят спец. портландцемент, изготовляемый в Польше в небольших кол-вах и имеющий прочность при сжатии 450 *кг/см*^{2} (при испытании в р-ре пластичной консистенции). Этот цемент позволяет получить бетон прочностью до 600, а в отдельных случаях даже до 650 *кг/см*^{2}. Расход цемента составлял 450 *кг/м*^{3} бетона. В качестве крупного заполнителя был применен базальтовый щебень, характеризующийся не только высокой прочностью ($\geqslant$ 1500 *кг/см*^{2}), но и такими спец. свойствами, как хорошее сцепление с вяжущим и высокий модуль упругости. Большое внимание было уделено правильному фракционному составу заполнителей. Песок подбирался с таким расчетом, чтобы свести до минимума кол-во воздушных пор в бетоне. В заключение автор указывает, что можно увеличить прочность бетона для напряженных конструкций, применив следующие способы: 1) увлажнение крупного заполнителя перед подачей в бетономешалку, что увеличивает его сцепление с вяжущим; 2) виброуплотнение бетона; 3) запаривание вибрированного бетона в автоклаве под давлением. Б. Левман

24045. **Передвижные установки для снабжения строительства автострад щебнем.** Гутшик (Portable units solve problem of supplying crushed stone for big highway project. Gutschick Kenneth A.), Rock Prod., 1956, 59, № 8, 168, 170, 172 (англ.)

На строительстве участка автострады в штате Канзас длиной $\sim$ 25 *км* созданы 3 передвижные установки, состоящие каждая из первичной и вторичной дробилок с 2-ярусным грохотом и транспортерами. Две установки производят заполнители, а 3-я — материал для основания, который после дробления смешивается с песком. Б. Левман

24046. **Асфальтовый бетон со скелетом из разнопрочного каменного материала.** Борисов В. А., Сб. науч. сообщ. Саратовск. автомоб.-дор. ин-т, 1956, № 3, 40—43

Исследованиями износостойкости показана целесообразность использования в качестве скелетного материала для мелкозернистых асфальтобетонов (АБ) местных слабых песчаников (П) прочностью на сжатие $\geqslant$ 250 *кг/см*^{2} при условии добавления кварцевого П с прочностью 900 *кг/см*^{2}. Объем добавляемого материала зависит от средней прочности слабого П и при прочности 250 *кг/см*^{2} равен 40%. При глинистых П предложенный прием нецелесообразен. В. Довжик

24047. **Применение мелкозернистых пылеватых песков в асфальтовом бетоне.** Гельмер В. О., Сб. науч. сообщ. Саратовск. автомоб.-дор. ин-т, 1956, № 3, 35—39

Лабораторными и производственными опытами доказана возможность получения асфальтобетона (АБ) 2-й марки на природных пылеватых песках (ПП). В состав АБ входило (в %): ПП 70, содержащего до 40 частиц, проходящих через сито 0,15 *мм*; каменных высевок 30 и битума 15. Мелкозернистый АБ, содержащий (в %): ПП до 35, каменных высевок 45, молотой доломитовой муки 15—25 и битума 9—12, удовлетворял требованиям для АБ 1-й марки. Применение ПП позволяет сэкономить в этом случае до 40% молотого доломитового порошка. В. Довжик

24048. **Асфальтобетонные покрытия с применением слабых каменных материалов.** Ладыгин Б. И., Ромаданов Г. А., Сб. науч. сообщ. Саратовск. автомоб.-дор. ин-т, 1956, № 3, 31—34

Наблюдения за службой опытных участков свидетельствуют о возможности применения в асфальтобетоне (АБ) слабых известняков прочностью 200 *кг/см*^{2} и слабых песчаников прочностью до 250 *кг/см*^{2}. В. Довжик

24049. **Некоторые замечания по отбору проб битуминозных дорожных смесей.** Темме (Einige Bemerkungen zur Probenahme von bituminösen Straßen-

baugemischen. Temme Th.), Bitum., Teere. Asph., Peche und verw. Stoffe, 1956, 7, № 6, 215—217 (нем.)

Приведены подробные описания английских и американских инструкций по отбору проб битуминозных материалов и памятки Британской дорожной ассоциации. Г. Стельмах

24050. **Упруго-пластично-вязкие свойства битума и асфальтовых смесей.** **Носков С. К.** В сб.: Гидро- и теплоизоляц. материалы и конструкции. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 86—117

24051. **Песок и гравий для различных дорожных покрытий.** **Бадден** (Sand and gravel for surface dressing and coated work. Budden L. W.), Cement, Lime and Gravel, 1956, 31, № 3, 119—128 (англ.)

Описываются основные требования к крупному заполнителю для изготовления асфальто-битумных дорожных покрытий, предъявляемые действующими Британскими стандартами, а также указания Дорожной исследовательской лаборатории по применению различных типов гравия для строительства дорог и защитных покрытий. Рассматриваются новые технич. условия Министерства авиации на битумные вяжущие для строительства взлетных дорожек и других аэродромных покрытий. Б. Левман

24052. **Прибор для определения сроков схватывания цементных растворов при высоких температурах и давлениях.** **Булатов А. И.,** Новости нефт. техн. Нефтепромысл. дело, 1956, № 5, 13—14

Описан сконструированный в ГрозНИИ прибор — автоклав для определения сроков схватывания и прочности на изгиб или сжатие цемента, применяемого в условиях высоких т-р и давлений. Прибор рассчитан на проведение опытов при т-ре до 200° и давлении до 100 *ат*. П. Беренштейн

24053. **Влияние добавки хлористого кальция на усадку раствора.** **Буренин В. А.,** Строит. пром-сть, 1956, № 9, 36—37

Цементный р-р состава 1 : 2 при В/Ц = 0,45, изготовленный на основе портландцемента Воскресенского з-да, содержал добавку $CaCl_2$ в кол-ве 3, 5, 7% от веса цемента. Призмы хранились при 15° и при отрицательной т-ре от —5 до —15°. Установлено, что при твердении р-ра с добавкой $CaCl_2$ при положительных т-рах имеет место значительная усадка, величина которой зависит от кол-ва введенного $CaCl_2$. Усадка р-ра с добавкой $CaCl_2$ при твердении сначала при положительной, а затем при отрицательной т-ре, в среднем равна усадке р-ра без добавки, твердевшем в нормальных условиях. В. Горшков

24054. **Строительные свойства засоленных грунтов.** **Грот А. И., Шульгина В. П.,** Тр. Среднеаз. н.-и. ин-та ирригации, 1956, вып. 78, 48 стр., илл.

24055. **Выбор соли для испытания песчаника на долговечность.** **Патвардхан, Танеджа** (Choice of salt for the durability test on sandstones. Patwardhan N. K., Taneja C. A.), ISI Bull., 1956, 8, № 4, 135—137 (англ.)

Авторы испытали строительный камень различного качества на долговечность под действием р-ров сульфата Ca (0,2%), магния (уд. в. 1,055) и Na (уд. в. 1,055). Образцы подвергали воздействию 30 циклов попеременного воздействия р-ров в течение 4 час. при 29±1°, высушивания в течение 1,5 час. на воздухе и затем в шкафу при 105° в течение ночи и охлаждению в течение 3 час. Наилучшие результаты получены в случае применения р-ра Na_2SO_4. И. Смирнова

24056 Д. **Исследование твердения алюминатного и сульфатно-алюминатного цементов.** **Кузнецов А. М.** Автореф. дисс. докт. техн. н., Ин-т химии силикатов АН СССР, Молотов, 1956

24057 Д. **Влияние качества минеральных порошков на свойства асфальтовых систем.** **Романенко Н. И.,** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. автомоб.-дор. ин-т, Харьков, 1956

24058 П. **Состав и приготовление гидратной извести.** **Ханциккер** (Hydrated lime composition and process. Huntzicker Harry N.) [Canadian Gypsum Co. Ltd]. Канад. пат. 515687, 16.08.55

Улучшенная доломитовая отделочная известь приготовляется смешением 2 компонентов в соотношении 1 : 3—3 : 1, из которых один компонент, полученный гидратированием доломитовой извести под давлением, содержит $Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$, а второй, полученный гашением доломитовой извести при атмосферном давлении, содержит $Ca(OH)_2$ и MgO. В. Довжик

24059 П. **Способ изготовления строительных деталей из легкого бетона или аналогичного пластичного материала и применяемое для этого устройство** (Sposób wytwarzania elementów budowlanych z lekkiego betonu lub podobnego tworzywa plastycznego oraz urządzenie do przeprowadzania tego sposobu) [Internationella Siporex Aktiebolaget]. Польск. пат., 36670, 10.08.55

В спец. форме без дна отливается большая панель из легкого бетона. Затем панель еще в полупластичном состоянии переносится на раму, на которой укреплены вибрационные режущие приспособления (напр., туго натянутая проволока). С помощью этих приспособлений панель режется на части нужного размера, которые твердеют в обычных условиях. Приводятся чертежи формы и рамы с режущими приспособлениями. Б. Левман

24060 П. **Обмазка поверхностей.** **Браунштейн** (Ceramics. Braunstein E.). Англ. пат. 728707, 27.04.55

Обмазкой, содержащей (в вес.%): ZnO 38, MgO 48, Na_2SiO_3 10, $Na_2B_4O_7$ 2, талька 2, затворенной на р-ре, состоящем из $ZnCl_2$ (уд. вес 45° 80′), $MgCl_2$ (30°), NH_4Cl (10°) и NaCl (5°), можно покрывать основание, напр., из песка и глиноземистого цемента. После твердения полученный предмет погружают в ванну, содержащую, напр., 2%-ный р-р $Mg(SiF_6)$ и $Zn(SiF_6)$. В. Злочевский

24061 П. **Способ крепления плиток к опорной поверхности.** **Строн** (Process for applying a laminate to supporting surface. Strachan Allister [Mid-continent Adhesive Co.]. Пат. США 2731378, 17.01.56

Способ крепления облицовочных плиток состоит в том, что цементирующий р-р наносится на обе поверхности в несколько приемов с раздельным высыханием каждого слоя. Предусматривается метод проверки степени высыхания р-ра с помощью листка бумаги типа оберточной, которая приклеивается к поверхности р-ра под давлением. Предлагается также особый прием для выравнивания плитки после прикрепления ее к облицовываемой поверхности. Б. Левман

24062 П. **Обработка волокнистых материалов.** **Денован, Денован** (Treatment of fibrous materials. Denovan John J., Denovan Robert A.), Канад. пат. 512153, 26.04.55

Прибор для обработки волокнистых материалов, в частности для распушки асбеста, состоит из ротора, аксиально вмонтированного в вертикальный кожух, и большого кол-ва бил, прикрепленных к ротору и заканчивающихся каждое парой круглых пластинок, на которые надеты по окружности острые лезвия. Б. Левман

См. также: Ускоренное определение CaO и MgO

23406. Определение SO_3 в портландцементе 23486. Коррозионностойкие полы 25443. Автоматизация при автоклавном твердении 25578

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

24063. Получение и применение редких газов. Люхе (Fremstilling og anvendelse av edelgasser. Lyche Bjørn Christian), Tekn. ukebl., 1956, 103, № 25, 575—579 (норв.)

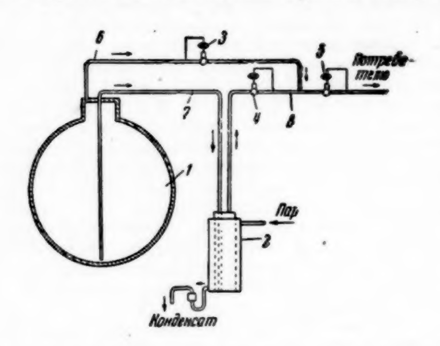
Кратко изложена техника выделения редких газов из воздуха и циркуляционных газов синтеза аммиака. Указаны основные области применения редких газов. К. Герцфельд

24064. Жидкий водород в качестве ракетного горючего. Пастухов, Джуэтт (Liquid hydrogen as a rocket propellant. Pastuhov Alexis, Jewett C. Lincoln), Aero Digest, 1956, 73, № 3, 35—39 (англ.)

Жидкий H_2 является ценным горючим для ракет, но его применение лимитируется сложностью сжижения, хранения и транспортировки. Область взрывоопасных конц-ий H_2 в смеси с воздухом очень широка (4,1 ÷ 74,2% H_2); для смеси, содержащей 50% H_2, т-ра самовоспламенения составляет 520°. При большем или меньшем содержании H_2 в смеси с воздухом т-ра самовоспламенения возрастает (при 80% H_2 она равна 630°, при 20% H_2—580°). Для сжижения и хранения H_2 нашли применение типовые гелиевые сжижители системы Коллинса (РЖХим, 1955, 55883); гелий охлаждают до —257° и направляют в теплообменник-сжижитель, где он нагревается до —253°, вызывая конденсацию H_2 при давлении, несколько превышающем атмосферное. Чистый H_2 из баллонов поступает в сжижитель через систему теплообменников, где он охлаждается и освобождается от загрязнений. Гелий сжимается до 15,5 *ата* в двух последовательно соединенных одноступенчатых компрессорах с промежуточным и концевым холодильниками, охлаждаемыми водой; вода циркулирует и охлаждается воздухом в радиаторе. Для хранения сжиженного H_2 служит вакуумный сосуд емк. 2000 *л*: внутренняя оболочка выполнена из нержавеющей стали, наружная — из обычной углеродистой стали. Между стенками размещен радиационный экран, охлаждаемый холодным гелием. В верхней части сосуда расположен змеевик, через который циркулирует холодный газообразный гелий: пары H_2 конденсируются на внешней поверхности этого змеевика и сжиженный H_2 стекает обратно. Таким образом возмещаются холодопотери в окружающую среду и отводится теплота, выделяющаяся при переходе *о*-водорода в *п*-водород. Для переливания жидкого H_2 применяются трубы с вакуумной изоляцией; холодопотери для такой трубы диам. 19 *мм* с вакуумной изоляцией составляют ~0,5 *ккал/м час*. Для получения больших кол-в жидкого H_2 целесообразно создать спец. установки с турбодетандером для расширения сжатого H_2 и с соответствующей теплообменной аппаратурой. Ю. Петровский

24065 П. Процесс перемещения ожиженного газа. Нортгрейвс (Process of transfer of liquefied gas. Northgraves Walter W.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2729948, 10.01.56

Описана система для перемещения газа при рабочем давлении (Д) P_p, которая включает сосуд с ожиженным газом *1*, газификатор *2* и регулирующие запорные вентили *3*, *4* и *5*, соединенные с *1* и *2*, а также между собой трубками *6*, *7* и *8*. Вентиль *3* открывается при Д P_3, несколько превышающем Д $P_н$, равновесное заданной т-ре жидкости в *1*. Вентиль *5* открывается, когда Д в *8* $P_8 > P_p$, и закрывается, когда $P_8 < P_p$. Вентиль *4* регулируется так, чтобы открываться при Д P_4, выбираемом между P_3 и P_p. Схема работает следующим образом. Если вследствие притока тепла через



стенки *1* Д над жидкостью превысит P_3, *3* открывается, и газ через *5* направляется потребителю. Когда Д над жидкостью упадет до P_3, вентиль *3* закрывается, и Д в *8* быстро падает. Когда P_8 достигнет P_4, открывается *4*, и потребителю через *5* поступает газ, образовавшийся в *2* из жидкости, выдавливаемой по трубе *7* и газифицируемой за счет тепла конденсации водяного пара в рубашке *2*. А. Ровинский

См. также: Получение H_2 23714

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

24066. Химия воды и сточных вод. Козенс (Water and sewage chemistry and chemicals. Cosens Kenneth W.), Public. Works, 1956, 87, № 10, 99—114 (англ.)

Сведения для обслуживающего станционного персонала. М. Лапшин

24067. Метод и прибор для характеристики грубодисперсных примесей природных и сточных вод. Питиш (Metodă şi aparatură pentru determinarea caracteristicilor suspensiilor din apele de alimentare şi reziduale. Pitiş I.), Rev. chim., 1956, 7, № 4, 222—228 (рум.; рез. русс., нем.)

Прибор состоит из ряда калиброванных градуированных стеклянных трубок длиною 1088 *мм*, диам. 40 *мм* с конусообразными концами с кранами или зажимами. Определения проводят на месте отбора проб, чем исключаются ошибки, обусловленные их перевозкой. Прибор позволяет получить характеристики грубодисперсных примесей, необходимые при проектировании сооружений для их удаления. Я. Матлис

24068. Спектрофотометрическое определение кремнекислоты в природных водах. Милани (Spettrofotometria della silice nelle acque minerali. Milani Carlo), Chimica e industria, 1956, 38, № 7, 587—590 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Для раздельного определения колл. и истиннорастворенной SiO_2 определяют общую конц-ию ее весовым путем, конц-ию истиннорастворенной — спектро-

фотометрически в виде кремнемолибденового комплекса; конц-ию колл. — по разности. Приведены кривые, характеризующие зависимость интенсивности образующейся окраски от кол-ва добавленных реактивов и влияние pH на скорость образования кремнемолибденового комплекса. М. Пасманик

24069. **Определение малых концентраций кислорода в воде для питания котлов. Черпецкая, Мошо** (Kismennyiségű oxigén meghatározása kazántápvízben. Cserneczky Béláné, Moso Dezső), Magyar energiagazd., 1956, 9, № 1, 19—25 (венг.)

Рекомендуются видоизмененный метод Винклера и метод с *о*-толидином, позволяющие определять O_2, в конц-ии до $\geqslant 5\ \gamma/л$ с погрешностью $\pm 2\ \gamma/л$. И. Криштофори

24070. **Определение следов жирных аминов в воде. Милун, Мойер** (Determination of traces of fatty amines in water. Milun Albert, Moyer Frances), Analyt. Chem., 1956, 28, № 7, 1204—1205 (англ.)

Пробу воды обрабатывают разб. р-ром эозина в тетрахлорэтане. При этом образуется соединение амина с эозином хиноидного типа, окрашенное в розовый цвет, растворимое в $C_2H_2Cl_4$. Смесь титруют 0,01%-ным водн. р-ром лаурилсульфата Na до обесцвечивания розовой окраски $C_2H_4Cl_2$. Расчет проводят по калибровочной кривой. Метод позволяет определять амины в конц-ии 0,5—10 *мг/л* и может применяться для определения их в конденсате пара. Д. Васкевич

24071. **Определение небольших количеств дубильных веществ в воде. Подоба З. П.,** Науч.-техн. бюл. Всес. н.-и. ин-т оз. и реч. рыб. х-ва, 1956, № 1—2, 70—71

Метод основан на осаждении таннидов желатиной. 10 *мл* исследуемой воды, подкисленной до pH 4, вливают в пробирку, в которой находится 1 капля 1%-ного р-ра желатины. Интенсивность помутнения, наблюдающегося в присутствии таннидов, сравнивают с интенсивностью помутнения стандартной шкалы, приготовленной аналогичным способом. С. Колчина

24072. **Аналитическое определение нефтепродуктов в природных водах. Нич** (Die Verunreinigung natürlicher Wässer durch Erdölprodukte und die Möglichkeit ihres analytischen Nachweises. Nietsch Berther), Gas, Wasser, Wärme, 1956, 10, № 3, 66—74 (нем.)

Разработана методика определения нефтепродуктов (I), эмульгированных в воде, на основе флуоресценции при УФ облучении. Воду экстрагируют петр. эфиром и вытяжку облучают кварцевой лампой с длиной волны УФ-лучей 365—366 *мμ*. При наличии I в конц-ии $\geqslant 0,1$ *мг/л* наблюдается синеватое свечение; возможно колич. определение путем сравнения со стандартом. Органич. в-ва, растворенные в воде, не мешают анализу. М. Губарь

24073. **Об определении общего солесодержания котловой воды при лабораторном контроле без выпаривания проб испытуемой воды. Крушевский А. И.,** Тр. Моск. трансп.-экон. ин-та, 1956, вып. 3, 177—184

Предлагается метод уравновешивания поплавка (П), погруженного в испытуемую воду. Полый металлич. П (объем ~200 *см*³, вес ~ 202—205 *г*) полностью погружается в воду, налитую в стакан (объем воды должен быть всегда одинаков). Через 1 мин. воду перемешивают для выравнивания т-р воды и П; удаляют с поверхности П пузырьки воздуха; подвешивают П к крючку весов, оставляя П полностью погруженным в воду; уравновешивают весы и отмечают нагрузку и т-ру воды (с точностью до 0,1°). Вычисление солесодержания производят по номограмме, принцип составления которой и порядок пользования приводятся. Точность определения 50—100 *мг/л*. Э. Мингулина

24074. **Контроль очистки воды по электропроводности. Заринский В. А., Кошкин Д. И., Польский В. Г., Генкина Л. А.,** Вестн. АН СССР, 1956, № 4, 36—38

Для оценки качества воды рекомендуется определение 3 параметров: электропроводности, pH и конц-ии Cl^-. Приведены описание и принципиальная схема прибора для определения электропроводности, пригодного для массового применения. Э. Мингулина

24075. **Биологические и химические проблемы мелких водохранилищ. Хоутон** (Biological and chemical problems in a shallow reservoir. Houghton G. U.), Water and Sewage Works, 1955, 102, № 1, 19—21 (англ.)

Приведены результаты исследования процесса формирования качества воды в мелких водохранилищах. Отмечается решающее влияние содержания в поступающей воде биогенных элементов, в первую очередь альбуминоидного азота (I), на интенсивность развития фитопланктона. При конц-ии I < 0,05 *мг/л* развития фитопланктона практически не происходит. Максим. снижение карбонатной жесткости (II) воды водохранилища Аббертон (глубина 5 *м*, время пребывания воды 2 года) колебалось от 1 до 2 *мг-экв/л*, снижаясь к весне и возрастая к октябрю. Предполагается, что снижение II обусловлено процессами фотосинтеза, что подтверждается совпадением снижения II с усиленным ростом *Characeae*. В. Клячко

24076. **Влияние некоторых факторов на скорость аэрации воды. Даунинг, Трусдейл** (Some factors affecting the rate of solution of oxygen in water. Downing A. L., Truesdale G. A.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 10, 570—581 (англ.)

Изменение конц-ии O_2 c в объеме воды за время t описывается ур-нием: $Kt = \ln[c_s/(c_s - c)]$, где c_s — конц-ия насыщения O_2 в воде; K — уд. скорость аэрации или общий коэфф. абсорбции, являющийся функцией величины аэрируемой поверхности A воды и ее объема v: $K = f(A/v)$, где f — коэфф. массообмена, определяемый: по Уитману как: $f = D/x$ (D — коэфф. диффузии O_2 в воде; x — толщина неподвижной пленки на поверхности воды); по Хигби как: $f = 2\sqrt{D/\pi\theta}$ (θ — время аэрации поверхности воды). Проведенные авторами эксперим. исследования имели целью выявить влияние на кинетику растворения O_2 таких факторов, как интенсивность перемешивания воды, наличие и параметры волн на ее поверхности и загрязнение воды поверхностноактивными в-вами. Влияние состояния поверхности воды учитывается величиной коэфф. f. Скорость растворения O_2 в интервале т-р 0—35° возрастает с повышением т-ры; температурный коэфф., определяемый как увеличение скорости растворения O_2 в % по отношению к значению при 20°, найден равным 2,37 на 1 градус. Наличие масляных пленок на поверхности воды оказывает малое влияние, если толщина пленки не превышает 10^{-4} *см*. В присутствии растворимых поверхностноактивных примесей скорость растворения O_2 уменьшается прямо пропорционально их концентрации, стремясь при этом к некоторому пределу. О. Мартынова

24077. **Закономерности процессов самоочищения водотоков и расчет допустимой нагрузки на них сточных вод. Аммон** (Die mathematische Erfassung der natürlichen Selbstreinigung und der Abwasserbelastung in Fliessgewässern. Ammon F. v.), Münchner

Beitr. Abwasser., Fisch.- und Flussbiol., 1954, 2, 51—110 (нем.)

Проведена крит. оценка предложенных различными авторами ур-ний скорости БПК: Стритера и Фелпса; Томаса, рассматривающего процесс БПК как бимолекулярную р-цию (Thomas H. A. Sewage Works J., 1937, 9, 425); Орфорда и Инграма (РЖХим, 1956, 4659). Хотя процесс БПК и нельзя рассматривать как мономолекулярную р-цию, тем не менее во многих случаях ур-ния Стритера и Фелпса дают хорошие результаты. На значение константы скорости р-ции влияют: 1) конц-ия и характер органич. примесей (в частности, их устойчивость к действию биологич. агентов); 2) кол-во и характер бактерий; 3) возможность фиксации бактерий на подводных предметах (водн. растительность); 4) т-ра (влияние которой учитывается рядом ф-л); 5) гидрологич. особенности водотоков (турбулентность); 6) pH и буферная емкость воды; 7) наличие P- и N-питания и микроэлементов; 8) наличие ядовитых в-в. Конц-ия O_2 (в интервале $>0{,}5—1$ *мг/л*) влияет мало. Многообразие этих факторов делает невозможным применение одной универсальной ф-лы. Для расчета скорости растворения O_2 наиболее пригодны ур-ния Стритера и Фелпса: $-dD/dt = kD$ (D — дефицит O_2, t — время, k — константа) и Нусбаума и Миллера: $N_A = K_L(C_C - C)$, где N_A — скорость растворения O_2, *г/см² сек*; C_C — конц-ия насыщения; C — конц-ия O_2 в объеме жидкости; K_L — константа. На скорость растворения O_2 влияют: 1) градиент конц-ии; 2) т-ра; 3) наличие поверхностно-активных в-в; 4) гидрологич. особенности водотока. Поступление O_2 за счет фотосинтеза изучено слабо; влияющие на него факторы: кол-во световой энергии, конц-ия CO_2, наличие питательных в-в. Для определения кислородного режима водотока и допустимой нагрузки сточных вод наибольшее применение имеют ур-ния Стритера и Фелпса. Рекомендуется также ур-ние Натермана (Natermann E., Gas-und Wasserfach, 1952, 93, 449), согласно которому кол-во растворенного $O_2 = BWf_a / 86\,400$, *г*; кол-во потребленного $O_2 = f_a WF$ $БПК_5 / 86\,400$, *г*; допустимая нагрузка по $БПК_5 = f_a / H_m f_r$, где B — ширина реки, *м*; F — поперечное сечение реки, *м²*; W — путь зеркала воды, *м*; H_m — средняя глубина реки, *м*; f_a — функция коэфф. растворения O_2, *г/м²* в сутки; $\bar{f}v$ — функция коэфф. потребления O_2, сутки$^{-1}$. О. Мартынова

24078. **Условия спуска сточных вод от производства паратретичного бутилфенола. Габрилевская Л. Н., Рублева М. Н.,** Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 4, 22—23

СВ характеризуется резким ароматич. запахом, исчезающим при разведении в 20 000 раз, высокой конц-ией фенола (9000 *мг/л*), высокой окисляемостью (до 17 200 *мг/л* O_2) и кислотностью (до 2200 *мг-экв/л*) и малой прозрачностью. При разведении в 75 раз СВ нетоксична для теплокровных животных (20-дневный опыт на белых крысах). Показателем, лимитирующим нормы сброса СВ в водоемы, является ее запах, так как при разведении в 20 000 раз процессы самоочищения не нарушаются и хлорирование не вызывает появления хлорфенольного запаха. В случае предварительного обесфеноливания разведение СВ может быть уменьшено в 10 раз. Н. Ваксберг

24079. **Взаимосвязь подземных, поверхностных и сточных вод. Тим** (Grundwasser-Flußwasser-Abwasser und ihre gegenseitigen Beziehungen. Thiem G.), Gesundh.-Ingr, 1955, 76, № 17/18, 276—278 (нем.)

В связи с возрастающим загрязнением рек сбросом СВ рассматривается возможность использования для питьевого водоснабжения подземных вод. Дебит последних может быть увеличен за счет инфильтрации воды поверхностных водоисточников. Р. Хмельницкий

24080. **Водоснабжение металлургического завода. Хаусер** (Expansion of industrial water facilities at Sparrows Point. Hauser Frank R.), Iron and Steel Engr, 1956, 33, № 9, 81—84, discuss, 85 (англ.)

Ввиду недостатка водн. ресурсов для промышленного водоснабжения з-да используются городские СВ, прошедшие биохим. очистку. Перед подачей в сеть они коагулируются (50—70 *мг/л* $Al_2(SO_4)_3$), хлорируются и фильтруются. Потребление з-дом очищ. СВ предполагается довести до 570 000 *м³* в сутки. М. Лапшин

24081. **Эксплуатация осветителя системы ВНИИГС. Нагорнов Н., Гребнев В.,** Жил.-коммун. х-во, 1956, № 4, 13—15

Отстойник Горьковской водопроводной станции переоборудован для работы в качестве осветлителя со взвешенным слоем. Скорость подъема воды повышена до 1—1,1 *мм/сек*, что увеличило производительность на 35—50%, при одновременном увеличении прозрачности по кресту с 27 до 210—288 *см*. Шламоуплотнитель устроен в нижней части осветлителя, для чего в нем сделано второе дно. Установка работает устойчиво и позволила резко снизить частоту промывки кварцевых фильтров и расход на нее воды. Г. Кочшель

24082. **Опыт применения осветлителей ВНИИГС на Петроградской станции Ленинградского водопровода. Калинин М. М., Юнтсон М. А.,** Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 4, 4—6

Приведены результаты 2-летних испытаний 2 вертикальных отстойников (диам. 9,4 *м*, высота 8,3 *м*), переоборудованных в осветлители с принудительным отсосом осадка и поддонным шламоуплотнителем (схема ВНИИГС). Установлены следующие оптимальные условия эксплуатации. Образование взвешенного слоя при дозах 18,5—23,5 *мг/л* $Al_2(SO_4)_3$ происходит через 6—8 час. в летний и через сутки в зимний периоды. Взвешенный слой устойчиво работает при восходящей скорости воды (в рабочей зоне осветлителя) 1,5 *мм/сек*. Расход воды на удаление шлама в летнее время 17, в зимнее — 12% от производительности осветлителя. Прозрачность (по кресту) осветленной воды ~100 *см* в зимнее время, ~170 *см* летом; прозрачность фильтрата > 300 *см*. Предварительное хлорирование улучшает общий эффект осветления воды. В. Маркизов

24083. **Обеззараживание воды. Эберт** (Wasserentkeimung. Ebert A.), Techn. Rundschau, 1955, 47, № 52, 9—11, 13 (нем.)

Популярный очерк с кратким описанием аппаратуры для обеззараживания воды Cl_2, O_3 и УФ-лучами. М. Губарь

24084. **Значение стандартизации в процессе хлорирования воды. Страус, Гельберг** (Importanța standardizării în procesul clorizării apei. Straus A., Ghelberg N. W.), Standardizarea, 1956, 8, № 4, 30—33 (чеш.; рез. русс.)

Рассматривается необходимость стандартизации хлорсодержащих препаратов. М. Губарь

24085. **Обеззараживание воды бактерицидным излучением. Соколов В. Ф.,** Светотехника, 1956, № 4, 7—10

См. РЖХим, 1956, 20095.

24086. **Стабилизация воды во взвешенном алюмо-меловом слое. Кульский Л. А., Шевченко М. А., Чупова В. П.,** Укр. хим. ж., 1956, 22, № 4, 542—545

Описаны лабор. опыты по стабилизации воды, содержащей агрессивную CO_2, путем пропуска ее через

взвешенный слой гидроокиси Al и дробленого мела. Г. Крушель

24087. Предотвращение коррозии водопроводной сети введением в воду извести. Гопкинс (Control of corrosion with lime. Hopkins Edward S.), Water and Sewage Works, 1956, **103**, № 3, 101—104 (англ.)

Введением в воду $Ca(OH)_2$ в кол-ве, обеспечивающем создание такого значения pH, которое несколько превышает pH воды, находящейся в равновесии с твердой фазой $CaCO_3$, можно создать на внутренней поверхности труб водопроводной сети плотную пленку $CaCO_3$ и Fe_2O_3, защищающую трубы от коррозии (К). При низкой щелочности воды ($< 0,2$ *мг-экв/л*) на поверхности трубы образуется шламообразный осадок, не защищающий от К. В длинных водопроводных сетях, особенно при наличии открытых водонапорных башен, введение $Ca(OH)_2$ в начале сети не обеспечивает защиты от К всей сети. Рекомендуется подщелачивание воды NaOH или Na_2CO_3 в нескольких точках сети по ходу воды. В. Клячко

24088. Удаление железа и марганца на водопроводных станциях. Норделл (Municipal iron and manganese removal. Nordell Eskel), Public Works, 1956, **87**, № 3, 88—92, 183—184 (англ.)

Снижение конц-ии железа до допустимых норм (0,3 *мг/л*) наиболее экономично путем аэрирования (А). Окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} кислородом идет достаточно быстро при pH $\gg 7$. Целесообразно осуществлять А на коксовой градирне (3—4 слоя). После А до фильтрования воду следует выдерживать в контактном резервуаре 15 мин. при конц-ии $Fe^{2+} \leqslant 1$ *мг/л* и до 60 мин. при большей конц-ии. Окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} хлором (расход 0,63 *мг* на 1 *мг* Fe^{2+}) заканчивается за 15 мин. при pH $\geqslant 5,0$. Mn^{2+} окисляется O_2 и Cl_2 только при pH > 10. В присутствии катализатора ($Mn(OH)_4$) окисление происходит при pH $\geqslant 8,5$. При известковании воды конц-ия Fe^{2+} и Mn^{2+} снижается до 0,1 *мг/л*. Для снижения конц-ии Fe^{2+} и Mn^{2+} до < 0.3 *мг/л* Na-катионированием конц-ия их в исходной воде должна быть $\leqslant 1,4$ *мг/л* на 1 *мг-экв/л* жесткости. Mn-катионит применим для удаления из воды Fe^{2+} и Mn^{2+} при их суммарной конц-ии $\leqslant 1$ *мг/л*. Емкость поглощения Mn-катионита 1500 *г* $Fe^{2+} + Mn^{2+}$ на 1 $м^3$ катионита; расход $KMnO_4$ на регенерацию 3 *кг* на 1 $м^3$ катионита. Скорость фильтрования 7,32 *м/час*. В. Клячко

24089. Удаление железа и марганца из производственных вод. Норделл (How to remove iron and manganese from industrial process water. Nordell Eskel), Power, 1956, **100**, № 4, 91—93, 212, 214 (англ.)

См. предыдущий реферат.

24090. Развитие техники обессоливания воды методом ионирования. Бушар (L'évolution des techniques de déminéralisation par échangeurs d'ions. Bouchard J.), Technica (France), 1956, **24**, № 201, 21—23 (франц.)

Краткий обзор. М. Лапшин

24091. Перспективы методов опреснения воды. Гиллиленд (Fresh water for the future. Gilliland E. R.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 12, 2410—2422 (англ.)

Приведены технико-экономич. подсчеты стоимости опреснения (обессоливания) морской и океанской воды различными методами. Наиболее перспективными являются: многоступенчатое испарение, термокомпрессионное испарение, вымораживание и электроионитное обессоливание. Для установок небольшой производительности представляют также интерес ионитное и гелиоопреснение. О. Мартынова

24092. Применение химических методов обессоливания питательной воды. Прохоров Ф. Г., Теплоэнергетика, 1956, № 4, 61—62

Приведены данные, характеризующие работу 2 установок (производительностью 50 и 10 $м^3$/*час*) хим. обессоливания воды методом раздельного Н-ОН-ионирования. Уд. расход NaOH на регенерацию анионитных фильтров 90 *г/г-экв*. Уд. расход воды на собственные нужды анионитных фильтров 7—9 $м^3/м^3$. Длительность регенерации фильтра с сильноосновным анионитом ЭДЭ-10П $\sim$ 2—2,5 часа. Емкость поглощения до проскока слабоосновного анионита АН-2Ф 400—580 *г-экв*/$м^3$. Кремнеемкость анионита ЭДЭ-10П 8—18 *г-экв*/$м^3$. Электропроводность обессоленной воды $\leqslant 2 \cdot 10^{-7}$ $ом^{-1}см^{-1}$. Остаточное кремнесодержание $< 0,05$ *мг/л*. Снижения кремнеемкости анионита и ухудшения грубины обескремнивания за 10 месяцев эксплуатации установок не замечено. Н. Субботина

24093. О магнезиальном методе обескремнивания воды. Брянский Б. Д., Атрощенко В. И., Хим. пром-сть, 1955, № 8, 478—481

Изучалась зависимость эффекта обескремнивания (I) от характера применяемого реагента. Установлено, что обескремнивающая способность MgO падает по мере повышения т-ры обжига исходного сырья. Наивысшей обескремнивающей способностью обладает MgO, полученная при обжиге $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$, наименьшей — при обжиге магнезита. Исходя из экономич. соображений для практич. целей I рекомендуется обожженный доломит, который по сравнению с обожженным магнезитом дает лучшие результаты и требует меньшего расхода реагента (на удаление 1 *мг/л* SiO_2 соответственно 3,5—5 и 20—25 *мг*). Эффект I зависит от полноты перехода H_2SiO_3 в колл. состояние. С повышением т-ры степень I повышается. М. Жукова

24094. Теоретические основы процессов аэрирования воды. Хейни (Theoretical principles of aeration. Haney Paul D.), J. Amer. Water Works Assoc., 1954, **46**, № 4, 353—376 (англ.)

Исходя из ур-ния скорости абсорбции газов в его интегральном виде: $\lg[(S-C_t):(S-C_0)] = -KAt/V$, (где S—конц-ия насыщения: C_0 и C_t — исходная конц-ия и через момент времени t; A — площадь поверхности раздела: газ — жидкость; V — объем жидкости; K — константа), автор рассматривает влияние на скорость массообмена газа между 2 фазами следующих факторов: т-ры и интенсивности перемешивания, толщины пограничного слоя жидкости, парц. давления газа и высоты слоя воды. Рассмотрено применение установленных закономерностей к процессам каскадного аэрирования, аэрирования путем продувания воздуха через воду и путем ее разбрызгивания. О. Мартынова

24095. Химическое обескислороживание воды для питания паровых котлов. Фейтсма (De chemische verwijdering van zuurstof uit het ketelvoedingswater. Feitsma R.), Electro-techniek, 1956, **34**, № 5, 104—107 (голл.; рез. англ.)

Рассматриваются преимущества и недостатки обескислороживания с применением Na_2SO_3 и N_2H_4. Н. Субботина

24096. Детергенты в водоснабжении. Вон, Фокентал (Detergents in water supplies. Vaughn James C., Falkenthal Ralph F.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 2, 241—245 (англ.)

Проведены лабор. опыты по удалению из воды анионоактивных синтетич. детергентов (СД) физ.-хим. методами. Исходная конц-ия СД 20 *мг/л*. Применение активного угля показало, что процесс подчиняется

изотерме адсорбции Фрейндлиха. При дозировках 100 *мг/л* остаточная конц-ия СД составляет 1,5 *мг/л*; дальнейшее увеличение дозировок оказывает малый эффект. Для других опробованных реагентов установлены следующие оптимальные дозировки (т. е. такие, превышение которых оказывает малый эффект на снижение конц-ии СД) и соответствующие им остаточные конц-ии СД: $Al_2(SO_4)_3$ + активированная SiO_2 (в соотношении 10 : 1 вес. ч.) при pH 8,4—42 *мг/л* и 13.4 *мг/л*; тоже при pH 8.8—12 *мг/л* и 13,7 *мг/л*; $Fe(SO_4)Cl$ (при pH 9,1) 12 *мг/л* и 9,5 *мг/л*; ClO_2 36 *мг/л* и 12 *мг/л*; бентонитовая глина (с последующей коагуляцией $Al_2(SO_4)_3$) 12 *мг/л* и 10 *мг/л*; ацетат первичного розинамина (дегидроабиетиламин) с последующей коагуляцией $Al_2(SO_4)_3$ и активированной SiO_2 10.8 *мг/л* и 0 *мг/л* (реактив не может найти практич. применения ввиду раздражающего действия на кожу); коагулят от обработки воды $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe(SO_4)Cl$ на фильтровальной водопроводной станции 60 *мг/л* и 3,9 *мг/л*. Н. Ваксберг

24097. Обработка воды. Холлингбери (Water treatment. Hollingbery W. B.), Paper-Maker (Engl.), 1956, **131**, № 3, 226—228, 230 (англ.)

Назначение и способы докотловой и внутрикотловой обработки воды. Н. Субботина

24098. Дискуссия по статье: Кларк «Прогресс в обработке воды для морских судовых котлов». Дингер.— Ответ автора (Discussion of «Half a century of progress in boiler water treatment by Frank E. Clarke. Dinger Henry C.—Authors reply), J. Amer. Soc. Naval Engrs, 1956, **68**, № 3, 609—614 (англ.)

К РЖХим, 1956, 36854.

24099. Некоторые вопросы водного режима генерации пара при сверхкритических давлениях. Партридж (Water problems in power generation at supercritical pressures or through the looking-glass. Partridge Everett P.), Mech. Engng, 1955, **77**, № 10, 883—885, 901 (англ.)

Ввиду того, что колич. и качеств. характер отложений в турбинах парогенераторов сверхкритич. давлений определяется свойствами пара этих параметров как р-рителя, приведены данные по растворимости (*мг/кг*) в нем ряда примесей котловой воды: кварц (при 356 *ата* и 650°) 360; NaCl (71,4 *ата*, 500°) 7; (143 *ата*, 500°) 14; (286 *ата*, 500°) 304; (356 *ата*, 605°) 539; Na_2SO_4 (71,4 *ата*, 500°) 9; (143 *ата*, 500°) 37; (714 *ата*, 500°) 249; (1070 *ата*, 500°) 4307; Fe_2O_3 (1070 *ата*, 500°) 90. На основании этих данных сделан вывод, что при 356 *ата* и 650° ни одно из рассмотренных в-в не может образовать отложений в котле при питании его относительно чистой водой (при нормальной плотности конденсаторов). Обобщающие выводы по выбору водн. режима котлоагрегатов сверхкритич. давлений пока еще невозможны. О. Мартынова

24100. Современное состояние водообработки и химического контроля в депо трестов Сталинской области и ближайшие мероприятия по улучшению паровозных котлов. Тебенихин Е. Ф., Тр. конференции по водообработке паровозных котлов. Сталино, Облиздат, 1955, 10—42

Обзор современного состояния техники водоподготовки и хим. контроля применительно к воде, используемой для питания паровозных котлов. В. Клячко

24101. Опыт Донецкой железной дороги в организации докотловой и внутрикотловой обработки воды. Клюевский Ф. М., Тр. конференции по водообработке паровозных котлов. Сталино, Облиздат, **1955, 43—68**

Опыт Донецкой ж. д. свидетельствует об экономичности докотлового умягчения воды. Затраты на строительство водоумягчителя окупаются в 2—3 года. Антраценовое масло является хорошим ингибитором коррозии паровозных котлов. Для борьбы с уносом и пенообразованием успешно применяется введение в питательную воду дистеароилгексаметилендиамина, который изготовлялся варкой в течение 4—5 час. смеси 4,5 вес. ч. стеарина с 1 вес. ч. гексаметилендиамина при 145—150° с последующим размолом в тонкий порошок. В. Клячко

24102. Опыт применения антраценового масла, как противокоррозионного средства в паровозных котлах ПТУ треста «Гуковуголь» комбината «Ростовуголь». Митрофанов, Суплин З. Л., Тр. конференции по водообработке паровозных котлов. Сталино, Облиздат, 1955, 69—77

Введение в паровозные котлы (ПК) антраценового масла (АМ) снизило коррозию металла ПК в меньшей степени, чем перевод ПК на хроматно-щел. режим. Отмечаются затруднения с эмульгированием АМ в котловой воде. В. Клячко

24103. О мерах борьбы с коррозией в паровозных котлах в депо погрузочно-транспортного управления треста «Дзержинскуголь» с 1944 года по настоящее время. Носик, Жакула., Тр. конференции по водообработке паровозных котлов. Сталино, Облиздат, 1955, 78—86

После введения предварительного умягчения воды на установке Струя — горизонтальная резко уменьшилось накипеобразование в паровозных котлах. Введение в питательную воду экстракта дубовой коры не прекратило коррозии огневых решеток, стенок огневых коробок и дымогарных труб. Введение в питательную воду 70—80 *г/м³* антраценового масла резко снизило коррозию паровозных котлов. В. Клячко

24104. Установка для обессоливания добавочной воды и конденсата электрической станции предприятий Бегин в Корбеме.— (Poste de déminéralisation d'eau d'appoint et d'eau condensée de la centrale d'usine des établissements Beghin a Corbehem (Pas-de-Calais).—), Chaudronnerie-tôlerie, 1956, août-sept., 33—36 (франц.)

24105. Критический обзор литературы за 1955 г. по вопросам очистки сточных вод, обработки отходов и загрязнения водоемов и водотоков.— (A critical review of the literature of 1955 on sewage, waste treatment, and water pollution.—), Sewage and Industr. Wastes, 1956, **28**, № 5, 595—636; № 6, 707—764 (англ.)

24106. О проектировании очистных сооружений малой производительности для биологической очистки хозяйственно-фекальных сточных вод в естественных условиях. Шевкун А. Н., Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 3, 28—31

Даны обоснования и разъяснения по основным нормативным данным, приведенным в «Нормах и технич. условиях проектирования сооружений малой производительности для биологич. очистки хозяйственно-фекальных СВ в естественных условиях» (Н 115-54). А. Фихман

24107. Проблемы очистки сточных вод, возникающие в связи с быстрым ростом Лос-Анжелоса. Рон (Phenomenal growth of Los Angeles county mushrooms sewage problem. Rawn A. M.), Wastes Engng, 1956, **27**, № 10, 521—522 (англ.)

24108. Характеристики алюмината натрия как коагулятора. Стоунс (The characteristics of sodium aluminate as a precipitant. Stones T.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 2, 120—123, discuss. 123—125 (англ.)

Исследованы свойства $NaAlO_2$ как коагулятора. На

кривой зависимости: процент очистки СВ — pH р-ра имеется резкий минимум (10%), отвечающий значению pH∼10,5. В то же время процент гидролиза $NaAlO_2$ с повышением pH непрерывно падает, достигая ∼ 10% при pH 12. Сделан вывод, что осаждение грубодисперсных примесей СВ при обработке их $NaAlO_2$ происходит при pH < 10,5 — в результате коагуляции хлопьями $Al(OH)_3$; при pH > 10,5 — в результате взаимодействия с негидролизованными ионами AlO_2^-. Алюминат натрия как коагулятор уступает $Al_2(SO_4)_3$. Увеличение эффекта очистки при pH > 10.5 не имеет практич. значения, так как СВ после такой обработки не может быть направлена на биохим. очистку без предварительной нейтр-ции.

О. Мартынова

24109. Параметр биологического окисления для промышленных сточных вод. Милс, Стак (Biological oxidation parameter applied to industrial wastes. Mills E. J., Jr, Stack Vernon T., Jr), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 2, 260—262 (англ.)

Для многих примесей СВ ни ход кривой БПК, ни константа скорости не подчиняются закономерностям, выведенным для бытовых СВ, если проводить определение с неакклиматизированными микроорганизмами (I). Опыты биохим. окисления акрилонитрила, этиленгликоля, карбитола и ацетона неакклиматизированными I показали следующие значения $БПК_5$ (в % от полного БПК): 0; 28; 7; 70; то же с акклиматизированными I: 97; 84; 47; 70. Сделан вывод, что единственно надежным параметром для расчета нагрузки промышленных СВ на очистные сооружения является величина полного БПК при условии определения ее с акклиматизированными I. Н. Ваксберг

24110. Метаболизм ароматических соединений активным илом. Мак-Кинни, Томлинсон, Уилкокс (Metabolism of aromatic compounds by activated sludge. McKinney Ross E., Tomlinson Henry D., Wilcox Robert L.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 4, 547—554, discuss. 554—557 (англ.)

Изучалась возможность метаболизма (М) фенола (I), *о*-крезола (II), *м*-крезола (III), *п*-крезола (IV), бензилового спирта (V), миндальной к-ты (VI), антраниловой к-ты (VII), бензойной к-ты (VIII) и пирокатехина (IX) активными илами (АИ), адаптированными по отдельности к каждому из этих в-в в конц-ии 500 *мг/л*. Низкая эффективность отмечена: 1) АИ, адаптированного к I при окислении IX; 2) (соответственно) АИ IV—I, II, III; 3) АИ VI—I, II, III, IV; 4) АИ VI—I, IX. Сделан вывод, что АИ, адаптированный к какому-либо одному продукту, эффективно окисляет другие (или быстро адаптируется к ним) в том случае, когда процесс окисления протекает по сходной схеме. Из последних рассмотрены: 1) схема Stanier и 2) схема β-окисления (которая принимается для большинства исследованных в-в). Введение в ядро заместителей, создающих невозможность окисления по той схеме, к которой адаптирован АИ, препятствует М. Увеличение длины боковых цепей затрудняет М. Так как окисление ароматич. соединений адаптированным АИ протекает с большой скоростью, то фактором, лимитирующим их предельные конц-ии в очистных сооружениях, является не их токсичность, а возможность поступления соответствующих кол-в O_2. В связи с этим рекомендуется введение схемы ступенчатого аэрирования.

М. Лапшин

24111. Окисление алкилсульфобензола при очистке сточных вод активным илом. Хаус, Фрис (Radioactive ABS in activated sludge sewage treatment. House Ralph, Fries B. A.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 4, 492—506 (англ.)

Исследование проводилось методом меченых атомов с применением алкилсульфобензола (I), содержащего S^{35}. I добавлялся в СВ в конц-ии < 1/100 его обычной конц-ии в СВ. Опыты проводились в лабор. условиях и на небольшой действующей установке. Найдено, что в аэротенке в течение 10 суток подвергается полной минерализации 80—90% I. Скорость окисления I зависит от интенсивности аэрирования в значительно большей степени, чем снижение БПК. Способность активного ила окислять I уменьшается при продолжительном питании его СВ, не содержащими I, и может быть повышена предварительной адаптацией. Конц-ии I более высокие, по сравнению с обычно встречающимися в СВ, не нарушают окислительного процесса при достаточном аэрировании. Н. Ваксберг

24112. Проектные нагрузки на биофильтр. Монтгомери (Trickling filter design loadings. Montgomery J. A.), Public Works, 1956, 87, № 3, 101—103 (англ.)

К преимуществам высоконагружаемых биофильтров (Б) относятся: меньшая их стоимость (в сравнении со стандартными), меньшая вероятность заиления, лучшая приспособленность к климатич. условиям. Нагрузка на высоконагружаемые Б достигает 0,74 *кг* БПК на 1 $м^3$ загрузки, на стандартных Б ⩽ 0,15 *кг*. Увеличение глубины Б при том же объеме повышает стабильность очищ. СВ, интенсифицируя развитие нитрифицирующих микроорганизмов. Установлено, что с повышением нагрузки снижение БПК единицей объема Б возрастает. Так, для нагрузок 0,15; 1,81; 5,94 $кг/м^3$ указанное снижение составляет соответственно: 0,12; 1,2; 2,2 $кг/м^3$. Процент снижения БПК СВ с повышением нагрузки понижается (соответственно): 80; 66; 37%. С. Конобеев

24113. Установка для очистки бытовых сточных вод на пунктах обслуживания автострад. Диксон, Кауфман (Turnpike sewage treatment plants. Dixon G. Gale, Kaufman Herbert L.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 3, 245—254 (англ.)

24114. Устранение вреда, причиняемого станции очистки бытовых сточных вод сбросом промышленных сточных вод. Роберт (Correcting industrial wastes troubles at a sewage plant. Robert William R.), Wastes Engng, 1956, 27, № 4, 161, 180—181 (англ.)

Сообщение о проведенных на станции организационных и технич. мероприятиях (упорядочение сброса промышленных СВ, автоматич. замер pH с целью предупреждения сброса промышленных СВ с pH < 5,5 и > 9,0, исключение сброса части промышленных СВ в городскую канализацию). М. Лапшин

24115. Методы обработки промышленных сточных вод. Эллисон (Waste treatment methods. Ellison Robert J.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 12, 27—32 (англ.)

Обзор. С. Светов

24116. Требования, которым должны удовлетворять постановления о присоединении промышленных сточных вод к городской канализации. Тейлор (Requirements for establishing industrial waste ordinances. Taylor Dean M.), Water and Sewage Works, 1956, 103, № 4, 173—176 (англ.)

24117. Обезвреживание радиоактивных отходов в Ханфорде. Ростенбак (Radioactive waste disposal at Hanford. Rostenbach Royal E.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 3, 280—286 (англ.)

Применяемая схема и методы обезвреживания радиоактивных отходов атомной установки в Ханфорде гарантируют радиоактивность воды р. Колумбии ниже 1/10 допускаемой нормами. Применяемые методы включают долгосрочное хранение в подземных резер-

вуарах наиболее конц. стоков, загрязненных долгоживущими изотопами, надежное хранение твердых отходов и т. д. Ведутся комплексные исследования, имеющие целью разработку более эффективных и вместе с тем экономически более приемлемых методов обезвреживания. О. Мартынова

24118. **Очистка сточных вод от процессов хромирования на опытном биофильтре. Шитс, Козенс** (Pilot trickling filter handles chromium plating wastes. Sheets W. W., Cosens K. W.), Wastes Engng, 1956, **27**, № 4, 160—161 (англ.)

Показано, что H_2CrO_4 в конц-ии 4 *мг/л* не нарушает очистки бытовых СВ на биофильтре. При конц-ии H_2CrO_4 4,5 *мг/л* эффективность работы биофильтра снижается; при 5,5 *мг/л* наблюдается уменьшение биологич. пленки на фильтрующем материале. С. Конобеев

24119. **Очистка сточных вод на заводе компании «Форд-Мотор». Гриш** (Abwasserklärung bei der Ford Motor Co. Grisch Edward R.), Oesterr. Wasserwirtsch., 1956, **8**, № 10, 285—286 (нем.)

24120. **Нефтеловушки. Рахфал** (Lapaczki ropne. Rachfal Stanisław), Nafta (Kraków), 1955, **11**, № 10, 237—241 (польск.)

Подробно описаны современные типы нефтеловушек. Приведены сведения об эксплуатации и рекомендации для их проектирования. У. Андрес

24121. **Повторное использование сточных вод на нефтеперерабатывающем заводе компании Сан ойл. Элкин** (Sun Oil's new water-reuse system. Elkin Harold F.), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 32, 88—89 (англ.)

Повторному использованию подвергаются все СВ з-да с низкой щелочностью (после выделения из них сульфидов), которые вместе с ливневыми водами проходят через нефтеловушку и далее перекачиваются в бассейн, в котором задерживаются 5—8 дней, освобождаясь от остающейся нефти и подвергаясь частичному биохим. окислению. На произв-ве они используются в системе охлаждения. За 4-месячный период разрушено > 99% фенолов от общего кол-ва их, поступивших в СВ. СВ с высокой щелочностью при отсутствии в них нефти спускаются непосредственно в водоток; СВ, загрязненные нефтью, пропускаются предварительно через спец. нефтеловушку. Н. Ваксберг

24122. **Станция очистки нефтяных, фенольных, цианистых и других производственных сточных вод. Хансон** (World's largest air base handles oils, phenols, cyanides and other wastes. Hanson Robert J.), Wastes Engng, 1956, **27**, № 2, 60—63 (англ.)

Дана схема реконструкции станции очистки бытовых СВ с целью приспособления ее к очистке производственных СВ. Перед песколовкой к общему стоку присоединяются кислые СВ, способствующие лучшему отделению нефти в первичном отстойнике. Из отстойника СВ подаются в предварительный аэратор, где происходит снижение конц-ии фенолов. Для удаления эмульгированной и растворенной нефти к СВ добавляются $Al_2(SO_4)_3$ и $Ca(OH)_2$ (из расчета поддержания pH 8,5). Осадок отделяется во вторичном отстойнике, а осветленная СВ проходит биофильтры с принудительным аэрированием, отстаивается и сбрасывается. СВ, содержащие CN^-, отдельно обрабатываются при pH 10. Время контакта СВ воды с Cl_2 2—3 суток. Присоединение этих СВ к общему стоку происходит, когда конц-ия в них CN^- практически равняется 0. В результате очистки конц-ия растворенных примесей снижается на 94%, грубодисперсных примесей — на 91%, фенолов — на 84%. А. Фихман

24123. **Об извлечении фенола из водных растворов анионитовыми смолами. Даванков А. Б.** В сб.: Теория и практика применения ионообм. материалов. М., АН СССР, 1955, 126—134

Проведены лабор. и полупроизводственные опыты в статич. и в кинетич. условиях. Наибольшая емкость поглощения наблюдалась у анионита МН (до 3,5 *мг-экв/г*). Хорошие результаты получены также с анионитами марок ТН, Н-0 и ПЭ-9. Наряду с фенолом аниониты извлекают из водн. р-ров также минер. и органич. к-ты, что несколько уменьшает емкость поглощения их по фенолу. Регенерация анионитов 5%-ным р-ром щелочи восстанавливает их первоначальную емкость поглощения; конц-ия фенола в регенерирующих р-рах достигает 12,3%. Указанные аниониты могут быть рекомендованы для извлечения фенола из промышленных СВ. О. Мартынова

24124. **Опыт эксплуатации станции по биологической очистке фенольных сточных вод. Воробьев Е. В.,** Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 4, 20—21

Приводятся данные за 2,5 года эксплуатации станции совместной очистки бытовых и фенольных СВ цеха полукоксования. Суточное кол-во СВ, поступающих на станцию, 14 700 $м^3$. Состав СВ (в *мг/л*): $БПК_{20}$ 500, летучие фенолы (в пересчете на C_6H_5OH) 100, бромирующиеся в-ва (в пересчете на C_6H_5OH) 269, H_2S 6, N аммонийный 242. Состав очищ. СВ (в *мг/л*): $БПК_{20}$ 30, летучие фенолы 0,83, бромирующиеся в-ва 29, H_2S 0, N аммонийный 217, N нитратный 1,1. Технологич. показатели: расход воздуха 20 $м^3$ на 1 $м^3$ СВ; интенсивность аэрирования 5,7 $м^3/м^2$; продолжительность аэрирования 7,1 часа. Стоимость очистки 1 $м^3$ СВ 34 коп. При пуске 2-й очереди стоимость будет снижена примерно на 1,5 раза. Ц. Роговская

24125. **Биологическая очистка фенольных вод. Кац К. Ф.,** Техн. информ. по водоснаб. и канализ. пром. предприятий, М., 1955, № 2, 22—26

Приведены сравнительные данные по стоимости биохим. очистки фенольных СВ с применением активного ила и с использованием бактериальной эмульсии «чистых» культур. Сделан вывод, что для СВ с БПК ~2—3 *г/л*, первый способ, обеспечивая должный санитарный эффект, по стоимости равноценен или даже дешевле второго. Для СВ с БПК > 3 *г/л* должно предварительно производиться извлечение фенолов с последующей доочисткой первым способом. Если извлечение фенолов экономически невыгодно, рекомендуется 2-ступенчатая очистка с применением на 1-й ступени бактериальный эмульсии, на 2-й — активного ила. Ц. Роговская

24126. **Дискуссия по статье: Митчелл «Железобактерии в воде газохранилищ»** (Iron bacteria in gasholder water by A. R. Mitchell [Discuss.]), Gas J., 1955, 282, № 4794, 172 (англ.)

К РЖХим, 1956, 48011.

24127. **Очистка сточных вод углеобогатительных фабрик, расположенных в долине реки Жиу. Келль, Сайкин** (Epurarea apelor reziduale de la instalaţiile de prepararea cărbunilor din Valea Jiului. Kell S., Saichin M.), Rev. minelor, 1955, **6**, № 12, 425—428 (рум.)

Описаны результаты лабор. и промышленных опытов, проведенных с целью выбора способа и установления оптимальных условий очистки СВ. В лабор. условиях была изучена скорость осаждения грубодисперсных примесей СВ с применением коагуляторов ($Ca(OH)_2$, крахмал, Al- и Fe квасцы, $FeCl_3$) и без них. Изучен также гранулометрич. состав грубодисперсных примесей. СВ. Наилучшие результаты получены при добавке $Ca(OH)_2$ в дозах 0,4 *г/л*. Резуль-

таты лабор. опытов подтверждены при работе в осадителе с площадью 800 *м*². Конц-ия твердого в-ва в осадке из осадителя составляла 500—600 *г/л*. Для более удобной транспортировки осадка рекомендуется его обезвоживание путем центрифугирования до конц-ии 1000—1200 *г/л*. Я. Матлис

24128. **Разрешение проблемы очистки сточных вод текстильной промышленности применением заменителей крахмала. Мак-Карти** (Reducing textile waste problems using starch substitutes. McCarthy Joseph A.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, **28**, № 3, 334—336 (англ.)

Применение в текстильной пром-сти вместо крахмала его заменителей (карбоксиметилцеллюлозы, гидроксилметилцеллюлозы и др.) резко снижает БПК образующихся СВ, которые в этом случае могут быть направлены на биофильтры, подобно бытовым СВ, или сброшены в водоемы. Л. Милованов

24129. **Способ получения поташа из сточных вод от мойки шерсти. Нейбарт, Стшалковский** (Metoda odzyskiwania potażu z odciekow pralnic wełny potnej. Neubart S., Strzałkowski J.), Przew. włókienniczy, 1956, **10**, № 3, Biul. Inst. włokiennictwa, 5—6 (польск.)

СВ с т-рой 16—20° и плотностью 5—14° Bè после отстаивания упаривают сначала до плотности 40° Bè, а затем в барабанной сушилке при 130° до пастообразного состояния. Паста подвергается обжигу. Получаемый продукт содержит до 80% поташа. С. Яворовская

24130. **Очистка и использование сточных вод пищевой промышленности. Йонаш** (Čištění a zužitkování odpadních vod potravinářského průmyslu. Jonáš V.), Vodní hospodářství, 1955, **5**, № 12, 439—442 (чеш.)

Указаны пути для решения комплексного вопроса ликвидации и использования отходов и СВ пищевой пром-сти. СВ содержат сахара, белки, к-ты, спирты, эфиры, N- и P-соединения. $БПК_5$ их 4000—8000 *мг/л*, достигая иногда 25 000 *мг/л*. Нерастворимые и растворенные примеси относятся как 5—45% : 55—95%. Уменьшению содержания примесей в СВ способствует улучшение технологич. качеств сырья и рационализация технологич. процессов. Для очистки СВ применяют механич., физ., хим., биохим. методы и их комбинации. В основе физ. и хим. методов лежит перевод растворенных в-в в нерастворимые, седиментация, нейтр-ция и дезинфекция или стерилизация СВ. Хорошие результаты очистки СВ дают: метод Штанькова-Павласова, основанный на обработке СВ известью при нагревании и нейтр-ции посредством CO_2; метод Йонаша, основанный на окислении примесей СВ с помощью Oidium lactis, осаждении известковым молоком, нейтр-ции и отстаивании; метод Пинейова, основанный на сочетании аэробного и анаэробного окисления, отстаивании и фильтровании через торфяные фильтры. После снижения $БПК_5$ до 300—600 *мг/л* производят дополнительную очистку СВ на биофильтрах или в прудах. С. Яворовская

24131. **Сточные воды кожевенной промышленности. Шольц** (The sewage problem in the leather industry. Scholz Herbert), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1956, **51**, № 3, 99—103 (англ.)

СВ предприятий кожевенной пром-сти делятся на 3 основные группы: 1) производственные СВ; 2) СВ от водоподготовки; 3) бытовые СВ. 80% всех СВ могут быть объединены с бытовыми СВ для совместной очистки биохим. методами. Сильнощел. СВ содержат белок в колл. состоянии, мышьяк и сульфид натрия. Для их обезвреживания осаждают сульфиды в виде FeS или окисляют их до свободной серы. Коагуляция белков происходит при pH 8,5 приводя к снижению окисляемости на 85%. Хромсодержащие СВ обрабатывают известковым молоком. Окрашенные СВ обесцвечиваются фиксацией краски при осаждении белков известью. После известкования СВ могут быть смешаны с бытовыми СВ. Л. Милованов

24132. **Сушка осадка сточных вод после обработки его хлоргидратом алюминия. Кларк** (Sludge drying on beds aided by aluminium chlorohydrate. Clarke J. H.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 2, 171 (англ.)

Сообщаются положительные результаты коагуляции сырых и сброженных осадков хлоргидратом Al (I). Осадок из отстойников с содержанием 5% сухого в-ва смешивался в течение 15 мин. с I (доза I в пересчете на Al_2O_3 2% от веса сухого в-ва) и подавался на фильтр. Последующая естественная сушка осадков при теплой погоде длится 4—5 суток. Л. Гюнтер

24133. **Теоретические основы известкования метантенков. Сойер, Хауард, Перш** (Scientifis basis for liming of digesters. Sawyer C. N., Howard F. S., Pershe E. R.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 8, 935—944 (англ.)

Исследовалось влияние добавок $Ca(OH)_2$ (в кол-вах, эквивалентных 25—200% содержанию летучих к-т в пересчете на CH_3COOH) на сбраживание первичного осадка и смеси его с активным илом. Наилучший эффект получен при 200%. Повышение pH до 10,0 не ухудшает процесса. Л. Гюнтер

24134. **Номограмма для расчетов по формуле Маннинга. Алберт** (Nomograph for solving Manning's formula. Albert Paul McH.), Water and Sewage Works, 1956, **103**, 15 June, 70—71 (англ.)

24135. **Омметрический метод замера расхода сточных вод в канализационных колодцах. Ай** (Measuring flow in sewers. Eye John D.), Water and Sewage Works, 1956, **103**, 15 June, 68—69 (англ.)

24136 Д. **Экспериментальные исследования к гигиеническому обоснованию предельно допустимой концентрации простых цианидов в водоемах. Смирнова Р. Д.** Автореф. дисс. канд. мед. н., 1-й Моск. мед. ин-т, М., 1956

24137 П. **Обеззараживание воды** (Disinfection of water) [Rheno A.-G.]. Австрал. пат. 200914, 15.03.56

O_3 или смесь газов, содержащая O_3, подается в трубопровод с обеззараживаемой водой. В трубопроводе предусмотрены устройства для перемешивания воды с O_3 и приспособления, обеспечивающие турбулентность потока для поддержания тесного контакта жидкости и газа на длине трубопровода, достаточной для полного обеззараживания воды. Л. Фальковская

24138 П. **Метод обеззараживания воды. Кроке, Кариот** (Verfahren zur Entkeimung von Wasser. Kroke Rudolf, Karioth Walter) [Chlorator G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 936860, 22.12.55

При обеззараживании воды ионами Ag^+ предложено добавлять одновременно NH_3 или его соединения в соотношении $Ag : NH_3 = 2 : 1$. Введение NH_3, препятствуя выпадению Ag, позволяет повысить конц-ию $Ag^+ \geqslant 1$ *мг/л*, что обеспечивает более надежное и длительное бактерицидное действие. М. Губарь

24139 П. **Способ изготовления олигодинамически действующих препаратов серебра для дезинфекции колодцев и обеззараживания воды. Вальтер** (Verfahren zur Herstellung oligodynamisch wirksamer Silberpräparate zur Brunnenentseuchung und Wasserentkeimung. Walter Heinz) [Angelmi — Curt Angelmi Nachf.]. Пат. ГДР 10971, 10.12.55

Препараты готовят в виде таблеток из колл. р-ра Ag или наносят слой Ag на зернистый материал. При приготовлении таблеток добавляют растворимые и нерастворимые в-ва (соли, тальк). Зернистый посе-

ребренный препарат различной крупности наносят на фильтр. Препарат действует до тех пор, пока сохраняется олигодинамич. действие колл. Ag. Может применяться и конц. р-р олигодинамически действующего Ag, который вводится на фильтр вместе с поступающей на него водой. Препараты не влияют на внешние показатели качества воды: цвет, запах и вкус. В. Маркизов

24140 П. Обработка минерализованных вод.Ояма, Симонидзака (鑛水の處理法. 大山正,下飯坂潤三), Япон. пат. 1091, 16.02.56

Воду, обладающую высокой кислотностью и содержащую Fe^{2+} и Al^{3+} (причем конц-ия $Al^{3+} > 10\%$ от конц-ии Fe^{2+}), обрабатывают порошком $CaCO_3$ и, повышая pH до 5—6, осаждают Al^{3+} в виде $Al(OH)_3$. После этого воду обрабатывают порошком $Ca(OH)_2$ или CaO и осаждают Fe^{2+} в виде гидроокиси. Осадок перемешивают воздухом, окисляя его в Fe_3O_4. Вода после обработок содержит только следы Al^{3+} и Fe^{2+}. М. Гусев

24141 П. Удаление железа из минерализованных вод.Ояма, Симонидзака (鉄イオンを磁性酸化鉄として沈澱せしめる鑛水處理法. 大山正, 下飯坂潤三), Япон. пат. 6038, 27.08.55

Воды с высокой кислотностью обрабатывают при перемешивании SO_2, доводя соотношение конц-ии Fe^{2+} и Fe^{3+} до 30 : 70—90 : 10 и нейтрализуют $Ca(OH)_2$. При последующем пропускании через воду водяного пара железо переходит в Fe_3O_4, который вместе с одновременно образующимся $CaSO_4$ отделяют от воды. Наилучшие результаты достигаются при pH воды = 7. М. Гусев

24142 П. Извлечение цинка из минерализованных вод. Такэбэ (亜鉛鑛水のアンモニア處理法. 建部敏雄), [豊羽鑛山株式會社. Toyoha Kozan Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 6838, 26.09.55

К воде добавляют $CaCO_3$ или $Ca(OH)_2$, доводя pH до 5,8—7,2. При этом Zn^{+} выпадает в виде $Zn(OH)_2$ (при pH 2,8—4,0 выпадает Fe^{3+}, при pH 4,0—5,8 Cu^{2+} и Al^{3+}). Осадок обрабатывают р-ром $(NH_4)_2CO_3$, переводя цинк в комплексные соли. Р-р последних подогревают до $\sim 100°$ и осаждают Zn^{2+} в виде $Zn(OH)_2$. Выделение Zn^{2+} составляет 97,2%. М. Гусев

24143 П. Очистка питьевой воды. Коанда, Коанда (Purifying drinking water. Coanda H., Coanda M.). Австрал. пат. 166923, 23.02.56

Вода с высоким солесодержанием, не пригодная для питья, подается в замкнутую, освещаемую солнцем камеру, куда подводится сухой нагретый на солнце воздух. Последний насыщается водяными парами, отводится из камеры и охлаждается. Образующийся конденсат используется в качестве питьевой воды. Остающийся в камере высокоминерализованный р-р используется для получения минер. солей. Метод рекомендован для сухих солнечных районов, бедных топливом. Л. Фальковская

24144 П. Обработка воды (Water treatment) [Thompson-Kennicott, Ltd, J.]. Англ. пат. 730313, 18.05.55

Для удаления ионов NH_4^{+} вода фильтруется через слой катионита, допускающего регенерацию к-тами или щелочами. При появлении проскока NH_4^{+} фильтр регенерируется обратным током водн. р-ра гидроокиси или карбоната щел. металла. В случае наличия в воде катионов, образующих труднорастворимые гидроокиси или карбонаты, катионит предварительно обрабатывается р-ром NaCl. Л. Фальковская

24145 П. Метод регенерации ионитных фильтров. Клам (Regeneration system and method of regenerating and treating ion exchange materials. Klumb George H.) [Culligan, Inc.]. Пат. США 2698293, 28.12.54

Для схем водоподготовки, имеющих 2-ступенные ионитные фильтры, патентуется каскадный метод регенерации, при котором на регенерацию одновременно отключаются фильтры обеих ступеней. Регенерирующий р-р пропускается последовательно сначала через фильтры 2-й, а затем 1-й ступени. Н. Субботина

24146 П. Аппарат для электроосмотической очистки жидкости. Павелька (Gerät zur elektroosmotischen Reinigung von Flüssigkeiten. Pavelka Friedrich). Пат. ФРГ 939026, 16.02.56

Патентуется конструкция электроосмотич. аппарата, отличающегося повышенной производительностью, достигаемой применением устройства, при котором жидкость в электролитич. ячейке проходит путь в ~ 250 раз больший расстояния между анодной и катодной диафрагмами. В. Левинсон

24147 П. Деаэрация воды (Deaeration of water) [The English Electric Co. Ltd]. Австрал. пат. 163635, 14.07.55

Вода с каптажного устройства вводится в сборный бак или главный напорный трубопровод через ограничительную диафрагму таким образом, что увеличивается вертикальная составляющая ее скорости движения. Это облегчает перемещение пузырьков воздуха вверх и их удаление либо через открытую поверхность воды в баке, либо через спец. вентиляционную трубу. Н. Субботина

24148 П. Предотвращение пенообразования и уноса. Канаяма и др. (Prevention of priming and foaming. Kanayama Masayoshi, et. al.). Япон. пат. 820, 18.02.54. [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14062 (англ.)]

К питательной воде котлов рекомендуется добавлять препарат, состоящий из: 4—50% $(NaPO_3)_n$ ($n>2$), 5—30% таннина, 90—10% Na_2CO_3 и 1—10% ацелированных алкиленполиаминов, напр. трилауроилдиэтилентриамина. K. Kitsuta

24149 П. Предотвращение образования накипи в паровых котлах. Косэ (ボイラにおける析出物の附防止着法. 小瀬豊), Япон. пат. 9501, 27.12.55

К питательной воде добавляется метакрилат Na в таком кол-ве, чтобы конц-ия его в котловой воде поддерживалась равной 20 *мг/л*. Одновременно может производиться добавка карбонатов, фосфатов или полифосфатов. Обработка не только снижает образование накипи, но одновременно делает ее более рыхлой, облегчая удаление ее при продувке котла. М. Гусев

24150 П. Состав для удаления накипи из котлов. Курита (固形清罐劑の製造法.栗田春生). Япон. пат. 8752. 30.11.55

Смесь из 1 *кг* фосфата Na, 0,4 *кг* размельченной до 100 меш смолы, содержащей таннин, 0,5 *кг* крахмала и 3,5 *кг* кальцинированной соды формируют без добавления воды в виде брикетов, поверхность которых слегка увлажняют водой и подсушивают на воздухе. М. Гусев

24151 П. Флотационный осветлитель. Келли, Кивари (Flotator-clarifier. Kelly Earl M., Kivari Arthur M.) [Process Engineers Inc.] Пат. США, 2713026, 12.07.55

Для очистки СВ, содержащих грубодисперсные органич. примеси (ГОП), патентуется конструкция радиального отстойника, разделенного кольцевой вертикальной перегородкой (выступающей верхним краем над уровнем СВ в отстойнике) на две секции — внутреннюю меньшего — и наружную большего объема. Секции соединяются друг с другом через зазор между нижним краем перегородки и днищем отстойника. СВ, смешанные с реагентами и избытком воздуха, подаются во внутреннюю секцию, где часть

ГОП флотируется воздухом и всплывает, часть же оседает. Остающиеся ГОП оседают в наружной секции. Часть осветленных СВ после добавления к ним соответствующего кол-ва реагентов присоединяется к СВ, поступающим в отстойник. Перед смешением СВ насыщаются воздухом в кол-ве, превышающем то, которое может в них раствориться. Отстойник снабжен приспособлениями для удаления всплывших и осевших ГОП. В. Реутский

24152 П. Приспособление для отделения твердых частиц, содержащихся в сточных водах, от жидкости. Ямамото, Суга (液體固體分離裝置. 山本久雄, 菅道夫), Япон. пат. 8687, 28.11.55

Вытекающие из трубы СВ ударяются о наклонную плоскость. Твердые частицы, отражаясь от нее, падают в расположенный под этой плоскостью приемник, а жидкость стекает по ней в другой приемник. М. Гусев

24153 П. Очистка фенольных сточных вод. Като (タール酸性油含有廢水の淨化方法. 加藤常太郎), Япон. пат. 6037, 27.08.55

СВ пропускают через анионитный фильтр (содержащий аниониты на основе анилина с крупностью 48 меш); при этом конц-ия фенолов в фильтрате снижается до ~ 40 *мг/л*. Отработанный анионит регенерируют 3%-ным р-ром NaOH и промывают водой; конц-ия фенолов в промывной воде 28 *мг/л*. М. Гусев

24154 П. Извлечение фенола и формальдегида из сточных вод производства фенолформальдегидных смол. Данненбаум (Verfahren zur Gewinnung von Phenol und Formaldehyd aus den Abwässern der Phenolformaldehydkunstharzfabrikation. Dannenbaum Hans) [Bisterfeld & Stolting Inh. Ernst Bisterfeld]. Пат. ФРГ 933892, 6.10.55

К СВ добавляют аммонийные соли, напр. $(NH_4)_2SO_4$, и экстрагируют основную массу фенола (I) смесью бутил- и изобутилацетата. К экстракту добавляют формальдегид (II) и проводят конденсацию в присутствии конденсирующих средств под давл. 1—3 *ати* и 110—115°, получая фенолформальдегидную смолу (III). От экстрагированных СВ отгоняют остатки р-рителя, добавляют мочевину или ароматич. амины и переводят II и остаток I в III, которую осаждают на носителе ($CaCO_3$ тонкого помола). Для удаления Fe к H_2SO_4 вводят $Ba(OH)_2$. После отделения III остаток II переводят в гексаметилентетрамин, который выделяют выпариванием р-ра. Ю. Васильев

См. также: Анализ: Fe^{2+} 23454; O_2 23484; SO_4^{2-} 23488; сточные воды полукоксования 24188. Св-ва примесей: углекислотное равновесие 22749; гидролиз $FeCl_2$ 22473; гидролиз Al^{3+} и Fe^{3+} 22474; строение водного иона силиката 22009; растворимость SiO_2 в щелочных р-рах 22236. Физ.-хим. основы технологии: теория фильтрования 25486; теория экстракции 25530—25532; адсорбция фосфатов глинами 22565. Внутрикотловые процессы: теплопроводность водяного пара 22242; растворимость твердых в-в в сжатых газах 22295; изменение констант диссоциации с давлением 22471; электропроводность при высоких т-рах 22472; пенообразование 22586; теория капельной конденсации 25503; теория пленочной конденсации 25504. Иониты: обзор 24780; теория строения 22567; кинетика обмена 25529; ионитовые мембраны 22567; синтез катионитов 24839, 24840. Редокситы: синтез 23282; применение для удаления O_2 22602. Коррозия: руководство для водников 25399; котельных установок 25425, 25426; конденсатных систем 25459; под действием шахтных вод 25422. Утилизация и удаление отходов: от производства медноаммиачного шелка 23717; сульфитцеллюлозных щелоков 24924, 24925; от произ-ва спирта 25146. Аппараты и к.-и. приборы: работа градирен 25517; контроль ионообменного процесса методом электропроводности 25600; дистанционное управление насосными станциями 25588. Реагенты: химия конденсированных фосфатов 22615; термическая диссоциация $CaCO_3$ и др. 22264, 22306, 22329; каталитическое разложение гипохлоритов 22377.

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редактор *М. О. Хайкин*

24155. Изменение состава и химико-технологических свойств при окислении углей Узгенского бассейна. Харитонов Г. В., Назарова Н. И., Тр. ин-та химии АН КиргССР, 1956, вып. 7, 103—108

Исследованием изменения веса, выхода летучих, элементарного состава, спекаемости, суммарного содержания фенольных, карбоксильных и гидроперекисных групп в процессе окисления газового и паровично-жирного углей Туюкского и Каргашинского месторождений Узгенского бассейна установлено, что накопление указанных функциональных групп сопровождается уменьшением спекаемости и одновременно ухудшением технологич. качеств угля. Показано, что спекаемость и склонность к окислению исследованных углей зависят в основном от петрографич. и хим. состава и содержания активных функциональных групп: чем выше в угле содержание витренизированных в-в, тем лучше его спекаемость и тем легче он окисляется на воздухе. Н. Кельцев

24156. Бурый уголь карбона как сырье для химической переработки. Тертиль, Грудзень (Węgiel brunatny z karbonu jako surowiec do chemicznej przeróbki. Tertil i. Grudzień J.), Koks, smo-ła, gaz, 1956, **1**, № 2, Biul. Inst. chem. przeróbki węgla, 7—8 (польск.)

Сообщается, что обнаруженный в одном из каменноугольных месторождений Польши бурый уголь, отнесенный геологами к категории бурых углей карбона, оказался при лабор. и полузаводских исследованиях ценным углем для полукоксования. Его зольность 3—6,5%, содержание общей S 0,5—0,7%, выход первичной смолы 13—17%; смола полукоксования отличается высоким содержанием парафина и легких углеводородов и по своим качествам стоит выше смол полукоксования местных углей. К. З.

24157. О международной классификации углей. Гранваль (A propos de la classification internationale des charbons. Granval J. H.), Chaleur et ind., 1956, **37**, № 369, 107—108 (франц.)

Критич. замечания к проекту международной классификации углей. У. Андрес

24158. Химия в угольной промышленности. Менковский (Chemia w przemyśle węglowym. Menkowskij M.), Gospod. gornictwa, 1956, **6**, № 6, 187—189 (польск.)

Перевод. см. РЖХим, 1957, 20329

24159. Влияние инертных газов на пределы взрываемости смесей метана с воздухом. Отасек (Vliv netečných plynů na rozmezí výbuchu methanových směsí se vzduchem. Otásek František), Uhlí, 1955, **5**, № 11, 382—391 (чеш.; рез. русс., англ., франц., нем.)

На основе общеизвестных представлений о механизме взрыва, пределах взрываемости и роли при этом инертных компонентов (N_2, CO_2), отнимающих тепло хим. р-ций взрыва горючей смеси, проведены расчеты и построены диаграммы, позволяющие определять взрываемость данной смеси CH_4 с воздухом. Показана сходимость полученных расчетных данных с эмпирич. данными Джонса. На ряде примеров иллюстрировано

пользование диаграммными и табличными данными для получения практич. решений о взрываемости заданной смеси. Предложенная система расчета используется при решении вопроса о возможности ведения работ в загазованной каменноугольной шахте после введения в нее расчетного кол-ва CO_2. К. З.

24160. **Флотация угля. Харват** (Flotace uhlí. Charvát Vladimír), Uhlí, 1954, 4, № 11, 322—328 (чеш.; рез. русс., англ., франц., нем.)

24161. **Современные данные по флотации каменных углей. Тарьян** (Újabb adatok és ismeretek a kőszenek flotálásáról. Tarján Gusztáv), Bányászati lapok, 1955, 10, № 1, 25—32 (венг.)

24162. **О взаимодействии полярных флотационных реагентов с углями. Классен В. И., Кочанова Л. А.**, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 7, 121—123

Для изучения процессов флотации угля измерялся электрокинетич. потенциал (ЭП) на границе уголь (или порода) — водн. р-р реагента методом электроосмоса при помощи видоизмененного прибора Григорова. Исследовались реагенты: этиловый, бутиловый, гексиловый и октиловый спирты и фенол. Адсорбция последнего определялась по разности его конц-ии в р-ре до и после контакта с углем — колориметрич. методом или иодометрич. титрованием. Показано, что уголь и порода имеют разный по величине и знаку ЭП и что с увеличением конц-ии исследованных спиртов происходит уменьшение ЭП: чем длиннее углеводородный радикал спирта, тем меньше значение ЭП в его миним. точке, и тем меньше конц-ия, при которой эта точка достигается. Для спиртов установлена зависимость, аналогичная правилу Траубе, с коэфф. возрастания ~1,8. Тщательно очищ. фенол адсорбируется на угле несколько слабее, чем спирты. Опыты по флотации угля показали, что максим. собирательное действие спиртов имеет место при конц-иях, соответствующих минимуму ЭП. При оптимальном расходе октилового спирта ЭП угля уменьшается на 6,5 *мв* и приближается к нулю, в то время как ЭП породы уменьшается только на 2,4 *мв* и остается достаточно значительным, т. е., что спирт является одним из наиболее избирательных реагентов для угля. Максим. флотационной активностью обладают спирты с 6—8 углеводородными группами в радикале. Сделан вывод, что при исследовании собирательного действия реагентов ЭП может характеризовать как взаимодействие с минер. поверхностями, так и изменение флотац. активности этих поверхностей. М. Липец

24163. **Достижения в технике обогащения углей в Румынской Народной Республике. Хрисаниде** (Progrese în tehnica spălării cărbunilor din R. P. R. Hrisanide D.), Rev. minelor, 1954, 5, № 8, 319—321 (рум., рез. русс.)

24164. **Современные методы обогащения каменных углей в Федеративной Республике Германии. Гётте** (Die gegenwärtige Steinkohlenaufbereitung in Westdeutschland. Götte A.), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, 96, № 35, 1182—1192 (нем.)

24165. **Гидроциклоны для обогащения польских углей. Батталья** (Hydrocyklony w przeróbce węgli polskich. Battaglia Andrzej), Przegl. górniczy, 1955, 11, № 7—8, 242—250 (польск.)

После рассмотрения теоретич. основ работы гидроциклонов (ГЦ) кратко описаны эксперим. образцы, разработанные для обогащения польских углей; намечены направления исследований по усовершенствованию конструкций ГЦ (автоматизация работы, уменьшение истираемости стенок и др.). Рассмотрены также возможности использования ГЦ в углеобогатительном деле: для очистки промывных вод, для конц-ии эмульсий, получаемых при промывке угля, с целью облегчения работы фильтров или сгущения отстоя флотации и для очистки ила; по этим направлениям использования ГЦ приведены предварительные данные и схемы. Отмечается важность проведения исчерпывающих испытаний ГЦ на углеобогатительных ф-ках Польши. К. З.

24166. **Новый метод определения потерь при обогащении угля. Радек** (Nová methoda pro posouzení ztrát při úpravě uhlí. Radek Oskar), Uhlí, 1956, 6, № 9, 295—301 (чеш.; рез. русс., англ., франц., нем.)

Описывается сущность нового способа и методика определения потерь при обогащении угля, основанная на оценке рядового угля и продуктов обогащения, на их стоимости или приведенном весе. Анализируется процесс изменения ценности рядового угля. Приводятся примеры определения потерь при обогащении коксующихся и энергетич. углей. У. Андрес

24167. **Об экономической целесообразности обогащения энергетических углей. Чеховской П. А.**, Уголь, 1956, № 7, 23—31

24168. **Обессеривание неклассифицированной угольной мелочи комбинированным гравитационно-флотационным методом. Верховский И. М., Виноградов Н. Н.**, Кокс и химия, № 4, 11—17

Предложен комбинированный гравитационно-флотационный метод обессеривания мелкого угля, обеспечивающий снижение содержания S на 23—33% по сравнению с 15—20% на существующих обогатительных установках. В классе —3 + 0,2 *мм* сернистость снижается в результате отсадки с повышенным числом пульсаций. Для снижения зольности и отчасти сернистости класса —0,3 *мм* дополнительно включена флотация. Класс угля +3 *мм* подвергается обогащению обычными методами. Проведено сравнение результатов, полученных методами гравитационно-флотационным и центробежной сепарации на углях шахты им. Дзержинского, которое дало близкие результаты по выходам концентрата и зольности его; относительное снижение сернистости концентрата составляет соответственно 30—35 и 40%. Н. Кельцев

24169. **Опытное коксование углей, обогащенных методом центробежной сепарации. Сперанская Г. В., Цыновников А. С., Штромберг Б. И.**, Кокс и химия, 1956, № 4, 8—11

Проведено сравнение результатов опытного коксования на полузаводской установке шихт, содержащих до 67% концентрата центробежной сепарации, и шихт, составленных из концентратов механич. обогащения. Прочность, поверхностная трещиноватость и пористость кокса, а также выход кокса крупностью выше 40 *мм* в обоих случаях практически одинаковы. Зольность кокса в первом случае по сравнению со вторым снизилась на 4—5%, а сернистость — на 0,4%. Н. К.

24170. **Механизм коксования углей в пластической области. Фицджералд** (Der Mechanismus der Verkokung von Kohle im plastischen Bereich. Fitzgerald D.), Brennstoff-Chemie, 1956, 37, № 13—14, 199—201 (нем.)

На основании наблюдения пластич. состояния угля при нагревании изучались процессы, протекающие при коксовании. С помощью пластометра Гизелера определялась текучесть при постоянной т-ре вместо обычного измерения текучести при непрерывно повышающейся т-ре. Скорость вращения лопаточки прибора Гизелера достигает максимума во времени (через 7—8 мин.), а затем падает (в логарифмич. координатах вязкость — время это прямая линия). Кривые показывают, что размягчение угля не является обычным плавлением, а представляет идущую во времени р-цию термич. разложения. Если принять эту р-цию первого порядка, то полученные опытные данные по текучести совпадают с расчетными значениями. Величина энергии активации ~500 *ккал/моль* указывает

на протекание хим. процессов, причем для всех углей она приблизительно одинакова, что говорит о независимости процесса разложения от вида угля. Принимается, что механизм размягчения угля представляет собой процесс деполимеризации, протекающий при переходе угля в стеклообразное состояние с образованием летучих продуктов разложения и вязкой жидкости, которые в дальнейшем также расщепляются; кол-во пластичной составляющей имеет максимум. Повышение вязкости может быть объяснено распадом пластичных компонентов на простейшие в-ва или увеличением средней величины молекул и их разветвлением. Г. Стельмах

24171. Получение металлургического кокса из венецуэльских углей, характеризующихся большим выходом летучих. Васмут, Абрамский (Untersuchungen zur Herstellung von Hüttenkoks aus hochflüchtigen venezolanischen Kohlen. Wasmuht Roland, Abramski Carl), Gluckauf., 1956, 92, № 5—6, 150—160 (нем.)

Исследования, проведенные с венецуэльскими каменными углями (запасы углей $\sim$ 4 млрд. *т*), характеризующимися 10—50%-ным выходом летучих, средней зольностью — 6%, содержанием S — 1% и высшей теплотворностью беззольных углей 6900—8500 *ккал/кг*, показали, что только некоторые угли могут самостоятельно давать удовлетворительный металлургич. кокс. В основном, кокс получается из шихт с добавкой 20—30% рурских коксовых углей, иногда 5% коксовой мелочи и в отдельных случаях 5—7% нефтяных остатков. По спекаемости исследованные угли разбиты на 4 группы: хорошо, средне, и слабо спекающиеся и неспекающиеся. Применение для коксования углей двух последних групп возможно при содержании их в шихте в кол-ве 40—50%, с добавлением в шихту >20% хорошо спекающихся углей и 5% коксовой мелочи. Г. Стельмах

24172. Анизотропия кокса как критерий для оценки и классификации. Альперн (Die Anisotropie der Kokse als Kriterium für ihre Beurteilung und Klassifizierung. Alpern B.), Brennstoff-Chemie, 1956, 37, № 13—14, 194—198 (нем.)

Микроскопические исследования кокса (К) в поляризированном свете показывают, что К из различных коксующихся углей имеют характерную анизотропию, которая может быть использована как вспомогательный фактор при классификации К. Анизотропная область в зависимости от возраста угля дает различные структуры: тонкозернистая (< 1 μ), крупнозернистая (1—10 μ), волокнистая. Саарские жирные угли (35% летучих) дают лишь частично анизотропный К и эта анизотропия находится в непосредственной связи с содержанием эксинита в исходном угле. Анализом различных К показано, что различные составляющие исходных шихт в течение коксования перемешиваются неполностью, это подтверждено микроскопически. Испытаниями К из углей с 18—41% летучих, а также К из смесей углей с пеком и полукоксом, установлено, что при коксовании образуются переходные зоны на границах зерен, тем большие, чем сильнее размягчаются отдельные компоненты смеси. Переходная зона может охватывать всю массу К, если шихта состоит из пека и угля, или может отсутствовать вовсе, когда компонентом в шихте является полукокс. Установлено, что при смеси двух размягчающихся углей различного возраста переходная зона выявляется четко, причем образование ее зависит от взаимной растворимости углей. Г. С.

24173. Опыт внедрения слабоспекающихся углей. Цыновников А. С., Мустафин Ф. А., Кокс и химия, 1956, № 5, 6—9

Для сохранения дефицитных углей групп К, К1, К2 на коксохимич. з-дах Востока СССР был изменен состав угольных шихт введением в них до 10% слабоспекающихся углей группы СС; качество кокса при этом не снизилось. Применение шихт с содержанием угля группы СС 20% и выше несколько ухудшает качество кокса по барабанной пробе и ситовому составу — такой кокс может быть использован в доменных печах средней емкости. Кокс из угольных шихт с увеличенным содержанием углей группы СС требует повышенной готовности, что приводит к снижению выходов хим. продуктов. Намечены пути дальнейшего увеличения использования углей группы СС при получении металлургич. кокса. Н. Лапидес

24174. Угольная смола как сырье для получения ценных продуктов. Вишнёвский (Smoła węglowa jako źródło cennych produktów. Wiszniowski K.), Chemik, 1956, 9, № 7—8, 216—217 (польск.)

Дается общая классификация угольной смолы (УС) в зависимости от процесса ее получения, с характеристикой отдельных ее сортов. Указывается, что Польша занимает 5-е место по произ-ву продуктов из УС (после Англии, ФРГ, СССР и США). УС, получаемая при низких т-рах, содержит много алифатич. ненасыщ. соединений и фенолов (Ф), а УС, получаемая при высокотемпературном коксовании, содержит почти исключительно ароматич. соединения. Описываются способы первичной переработки УС путем дистилляции, ректификации, экстрагирования и кристаллизации. Последующая переработка УС ведется в направлении получения чистых продуктов (нафталина, Ф, пиридина, антрацена и др.) и для получения спец. продуктов (дорожные смолы, смоляные масла), используемых для покрытия дорог, крыш, для флотореагентов и т. д. По Круберу в УС содержится 286 полезных хим. соединений. Из кислых ингредиентов УС выделяют Ф и метакрезол; в странах, где Ф из УС не выделяется потребность в нем покрывается за счет синтетич. продуктов. Выделенные смоляные основания, хинолин и изохинолин дают сырье для фармацевтич. пром-сти. У. Андрес

24175. Равновесие пар — жидкость при ректификации каменноугольной смолы. Носалевич И. М., Кокс и химия, 1956, № 7, 37—41

Исследована трехкомпонентная система ортокрезол-нафталин-аценафтен; опыты подтвердили предположение о применимости к этой системе законов идеальных систем. Использован упрощенный способ расчета граничных условий однократного испарения с применением коэфф. обогащения для компонентов рассматриваемой системы. Подтверждено значение водяного пара только как фактора, снижающего эффективное давление. М. Хайкин

24176. Конечное охлаждение газа с извлечением нафталина из воды смолой. Файнгольд С. Г., Шевченко А. И., Кокс и химия, 1956, № 7, 32—36

Опыт двухлетней работы по схеме извлечения нафталина смолой из воды цикла конечного охлаждения газа показал ее значительные преимущества. Для этого целесообразно использовать смесь смол газосборников и первичных газов холодильников, т. е. товарную смолу с т-рой 70—75°. Показано, что увеличение кол-ва воды, подаваемой на промыватель в пределах 160—180 *м*³, не изменяет показателей по уносу смолистых в-в и нафталина, а степень очистки остается такой же высокой. М. Хайкин

24177. Удаление окиси азота из коксовых газов. Часть I. Драгорад, Спанилый (Odstraňování kysličníku dusnatého z koksárenských plynů. I. Část. Drahorád J., Spanilý Vl.), Paliva, 1955, 35, № 1, 323—325 (чеш.)

Дан литературный обзор работ по вопросам условий образования NO в процессе коксования углей,

способов предотвращения ее образования в коксовых печах и методов удаления ее из коксовых газов. К. З.

24178. Получение бензола для сульфирования на Енакиевском коксохимическом заводе. Ионина М. А., Кокс и химия, 1956, № 4, 64

Сообщается, что в условиях Енакиевского з-да из фракции бензол-толуол-ксилол может быть получен чистый бензол с бромным числом <0,15, если сернокислотную очистку этой фракции вести 92,5%-ной H_2SO_4 с расходом ее 9%. Н. Кельцев

24179. Каталитическое обессеривание бензола под давлением. Кондуков Н. Б., Кокс и химия, 1956, № 6, 42—45

Приведена принципиальная схема и характеристики современного процесса каталитич. обессеривания бензола под давлением, а также состав получаемого бензола и метод дальнейшей его переработки (обзор). Библ. 11 назв. М. Энглин

24180. О повышении выхода нафталина при кристаллизации нафталиновой фракции. Копелевич Г. В., Кокс и химия, 1956, № 6, 49—50

Описывается улучшенная схема выделения нафталина из нафталиновой фракции, обеспечивающая повышение его выходов. В отличие от предыдущих схем оттеки предварительно (до поступления на вторую ступень) обесфеноливаются обработкой щелочью, в результате чего конц-ия нафталина в них повышается на 30%; примерно, в такой же степени увеличивается выход нафталина на второй ступени кристаллизации. Улучшенная схема не требует установки дополнительной аппаратуры, так как в качестве меланжера, кристаллизатора и вакуум-фильтра могут быть использованы аппараты отделения кристаллизации смолоперегонного цеха. М. Энглин

24181. Об отопительном простенке коксовых печей с общностью пламенного пространства. Кустов Б. И., Кокс и химия, 1956, № 3, 31—35

Проведена предложенная ранее (Н. П. Чижевский, Изв. ОТН АН СССР, 1946, 5, 720) схема отопительного простенка коксовых печей, имеющего верхнее и нижнее отверстия в перегородках между вертикальными отопительными камерами, что создает общность пламенного пространства во всех каналах обогревательной стенки; работа проводилась на одной из коксовых батарей. Установлено, что конструкция исследованных печей с этими простенками в целом не показала преимуществ перед типовыми печами ПВР. Н. Лапидес

24182. К вопросу оценки равномерности обогрева коксовых печей. Эйдельман Е. Я., Тр. хим.-технол. фак. донецк. индустр. ин-та, 1956, вып. 1, 79—86

Указываются недостатки принимаемых в настоящее время показателей для характеристики равномерности обогрева коксовых печей, вычисляемых по замерам т-р в контрольных вертикалах. Рекомендуется оценивать эту равномерность по величине среднего квадратич. отклонения измеряемых т-р и, кроме того, определять отклонение средней арифметич. т-ры от установленной. Показаны недостатки существующего и преимущества предлагаемого методов. В. Кельцев

24183. О прямоточных коксовых печах с рекуператорами вместо регенераторов. Халабузарь Г. С., Кокс и химия, 1956, № 7, 20—23

24184. Отклики на статью Р. З. Лернера «Об изменении компоновки коксового цеха для значительного увеличения числа печей в батарее». Эйдельштейн Я. М., Кокс и химия, 1956, № 6, 32—33 См. РЖХим, 1956, 59094.

24185. Автоматизация бензольного отделения коксохимического завода. Кривой Ц. П., Бюл. Центр. ин-та информ. черной металлургии, 1956, № 4, 63—68

Центральная лабор. автоматизации разработала взрывобезопасные пневматич. приборы для автоматизации бензольного отделения Московского коксогазового з-да, действующие по принципу компенсации сил. Приборы построены по блочному типу и объединены в агрегаты, включающие в качестве основных элементов: 1) датчики, состоящие из чувствительного элемента, рычажной передачи и пневматич. усилителя; 2) унифицированный пневматич. регулятор, преобразующий импульсное движение от датчика в командное давление воздуха, подаваемого на исполнительный механизм. В схеме автоматизации цеха предусмотрено автоматич. поддержание постоянства подачи масла, а также пара на колонну, автоматич. регулирование т-ры паров C_6H_6 после дефлегматора и др. У. Андрес

24186. Скоростной метод полукоксования малоуглефицированных углей твердым солевым теплоносителем. Коробчанский В. И., Тр. хим.-технол. фак. Донецк. индустр. ин-та, 1956, вып. I, 46—56

Проведены опыты скоростного полукоксования бурых, газовых и длиннопламенных углей на укрупненной лабор. установке с применением в качестве теплоносителя металлич. шаров, диам. 50 *мм*, заполненных смесью: $CaCl_2$ 46%, NaCl 54%. Показано, что при этом методе, по сравнению с обычным методом полукоксования, уменьшается выход смолы с увеличением ее уд. веса (выход смолы составил 68% от выхода в алюминиевой реторте), увеличивается на 20—30% выход газа, повышается содержание ароматич. углеводородов в газовом и смоляном бензине (до 35%), уменьшается содержание фенолов в смоле. Отмечается, что по выходам продуктов описываемый метод переработки топлива является промежуточным между методами низкотемпературного и среднетемпературного коксования. В. Кельцев

24187. Состав первичной буроугольной смолы. II. Некоторые *о*-алкилфенолы. Ланда, Мостецкий (Složení hnědouhelného nízkotepelného dehtu. II. Některé *o*-alkylfenoly. Landa S., Mostecký J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 3, 391—393 (чеш.)

Ксиленольную фракцию (т. кип. 200—220°) среднего масла из первичного дегтя, полученного из угля месторождения Моста (Чехословакия) в печах системы Лурги, растворяли в 30%-ном NaOH и извлекали эфиром; выделено 3,8% *о*-алкилфенолов с т. кип. 92—98,6°/10 *мм*. Эту смесь переводили путем р-ции с хлоруксусной к-той в щел. р-ре в смесь арилоксиуксусных к-т, т. пл. 121,3° (после перекристаллизации из воды и петрол. эф), которую не удалось ни разделить, ни идентифицировать. Действием $(CH_3)_2SO_4$ в р-ре NaOH получали метиловые эфиры, которые разделялись путем разгонки при 37 *мм* рт. ст. на колонке (48 теоретич. тарелок) на фракции C_7 с т. кип. 85,7—86,4°, C_8 с т. кип. 100,2—101,0° и C_9 с т. кип. 102,7—103,5°. Окислением $KMnO_4$ в 2%-ном KOH при кипении получили: из фракции C_7 *о*-метоксибензойную к-ту (I), т. пл. 100°, из фракции C_8 I и 2-метоксиизофталевую к-ту, т. пл. 215—219° и из фракции C_9 неразделимую смесь к-т. Описанным способом доказано присутствие в исследуемом образце *о*-крезола, *о*-этилфенола и 2,6-ксиленола. См. РЖХим, 1956, 30062. Jan Kovář

24188. Сравнительные исследования различных вод полукоксования в зависимости от характера исходных углей и температуры полукоксования. Андерс (Vergleichende Vollanalysen verschiedener Schwelwässer in Abhängigkeit von der Schwelkohle und der Schweltemperatur. Anders H.), Braunkohle, Wärme und Energie, 1956, 8, № 1—2, 20—22 (нем.)

Исследованы воды полукоксования трех установок, оборудованных печами Лурги производительностью 280—300 *т* в сутки. На одной из установок, где наблюдалась сильная коррозия, при т-ре полукоксования

500—600°, вода имела pH 4,0; с повышением т-ры швельгаза до 700—750° pH увеличивается до 8,9. Кол-во летучих жирных к-т при этом снижается с 19,0 до 17,5 *г/л* для указанной установки и с 8,7 до 7,9 *г/л* для второй установки, а содержание NH_3 увеличивается с 2,83 до 4,3 *г/л* (первая установка), так как при повышении т-ры швельгаза на 150° наблюдается усиливающийся пирогенетич. распад азотистых соединений угля с образованием NH_3. Отмечено увеличение в газе содержания H_2S за счет восстановления SO_2 на коксе как катализаторе с 8 до 10 *г/м*³ для первой установки и с 30 до 40 *г/м*³ для второй установки. Содержание летучих фенолов с повышением т-ры полукоксования почти не меняется: 15,2 *г/л* при 500—600° и 14,7 *г/л* при 700—750°. Г. Стельмах

24189. Исследование процесса газификации сланцевой пыли. Гурвич А. М., Саар Ю. Э., Газовая пром-сть, 1956, № 6, 5—11

Проведено исследование процесса газификации пылевидного (до 600 μ) эстонского сланца в падающем слое на лабор. установке производительностью по сланцу от 1,6 до 7,5 *кг* в час при т-рах 800—1000°; металлич. трубка установки имела внутренний диам. 47 *мм* и длину обогреваемого снаружи участка 1 *м*. Показано, что при средней производительности 25 *кг* в час сланца на 1 *м*² обогреваемой поверхности степень использования органич. массы сланца составляет 80—85%; выход газа 0,75—1,2 *нм*³ на 1 *кг* органич. массы сланца (теплотворность газа 4150—5590 *ккал/м*³), выход газового бензина 1,2—1,7 вес.%, смолы 0,6—1,4%. Отмечено, что исследованный процесс может явиться практич. основой для получения высококалорийного сланцевого газа. В. Кельцев

24190. Азотистые основания легкой фракции смолы прибалтийского сланца. Раудсепп Х. Т., Дегтерева З. А. В сб.: Горючие сланцы. Химия и технология, № 2, Таллин, Эст. гос. изд-во, 1956, 131—137

Исследовались азотистые основания легкой фракции смолы туннельных печей комбината «Кивиыли». После обесфеноливания 20%-ной щелочью фракцию обрабатывали 40%-ной H_2SO_4, взятой со 100%-ным избытком; при этом выделить основания полностью не удалось. Выделенные основания разделяли перегонкой и идентифицировали по их пикратам. Найдено, что в легкой фракции содержатся 2,3- и 3,4-лутидины, 3-этил- и 4-этилпиридины, 2,3,6-коллидин, 2-фенилпиридин и хинолин, но отсутствуют пиридин и пиколины. М. Энглин

24191. Гидрогенизационная очистка сланцевых масел в Испании. Санчес Р., Родригес-Журадо (в подл. Журадо Дж. Р.) (Sanches Ramon, Rodrignez Jurado Juan). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 4. М., Гостоптехиздат, 1956, 469—480

Масла, получаемые при перегонке горючих сланцев (район Пуэртолляно), содержат 7,9—8,7% парафина, ~1% асфальтенов и большое кол-во тяжелых фракций значительной вязкости. Стабилизация сырого масла достигается путем каталитич. гидрогенизации при низких т-рах, вместо перегонки до кокса; этот способ очистки имеет целью наряду с наиболее полным использованием сланцевого масла получение максим. выхода парафина и смазочных масел с высоким показателем вязкости. Гидрогенизация проводилась при давл. 250 *атм*, т-рах 374, 382, 392 и 400°, скорости 0,5 *л* масла на 1 *л* катализатора в час, объеме H_2 — 170 *л* в час, в присутствии катализатора, состоящего из 27 ч. сернистого вольфрама, 3 ч. сернистого никеля и 70 ч. активноокисного алюминия; оптимальной т-рой гидрирования оказалась т-ра 388—392°. Из прогидрированного сланцевого масла после перегонки под вакуумом получали две фракции, из которых, после очистки к-той и отбеливающей глиной, одна оказалась весьма близка к трансформаторному маслу, другая к моторным маслам. Г. Марголина

24192. Уменьшение внутренних засоров туннельных печей как один из основных путей увеличения производительности этих агрегатов. Михелис К. А. В сб.: Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2. Таллин, Эст. гос. изд-во, 1956, 51—58

24193. Газификация каменноугольного полукокса в генераторе с жидким шлакоудалением на углекислотно-кислородном и парокислородном дутье. Калмыков Н. В., Газ. пром-сть, 1956, № 7, 8—14

Сообщается о проведенных опытах газификации каменноугольного полукокса (размер кусков 10—40 *мм*) в промышленном газогенераторе с жидким шлакоудалением на парокислородном и углекислотно-кислородном дутье. Даны режимные показатели, материальные и тепловые балансы процесса. Показано, что в получаемом газе достигается большое (до 97%) содержание $CO + H_2$, при высокой интенсивности процесса. В. Кельцев

24194. Газификация низкосортных топлив. Йилек (Zplyňování méněhodnotných paliv. Jílek J.), Paliva, 1956, 36, № 2, 50—57 (чеш.; рез. русс., нем.)

Рассмотрены современные возможности газификации низкосортных твердых топлив, включая отходы от обогащения каменных углей. Описаны системы газогенераторов Лурги-Швейцера, Отто (Бохум), с крышеобразным распределителем топлива, Винклера и Флеш-Винклера; приведены показатели газификации 19 видов топлив для газогенераторов под давлением. Из известных сейчас 180 систем газогенераторов может быть выбрана система или конструкция, приемлемая для газификации практически любого вида низкосортного топлива. К. З.

24195. К вопросу об улучшении схемы газификации торфа в силовых установках. Тищенко А. Т., Торф. пром-сть, 1956, № 6, 23—26

Описываются опытный и опытно-промышленный газогенератор прямого процесса со швельшахтой для получения силового газа из кускового торфа и бурого угля с рециркуляцией газа. Газы из швельшахты отсасываются вентилятором и подаются под колосниковую решетку совместно с воздухом. Показано, что такие установки обеспечивают хорошее регулирование температурного режима генератора и устойчивое разложение смолы при переменной нагрузке двигателя. Н. Лапидес

24196. Синтез-газ из угля, нефти или газообразных углеводородов для получения аммиака и жидких топлив. Остхаус (Synthesis gas from coal, oil or gaseous hydrocarbons, and syntheses of ammonia and liquid fuels. Osthaus K. H.), Indian Mining J., 1956, 4, № 2, 1—8, 17 (англ.)

Описаны получение из угля синтез-газа и процесс синтеза жидкого топлива, разработанные немецкой фирмой «Heinrich Koppers». Способ Копперс-Тотцека для газификации пылевидного угля парокислородным дутьем описан на примере з-да в Финляндии, перерабатывающего в сутки 100 *т* угля в 167 000 *м*³ синтез-газа состава (в об. %): CO_2 10,2; Co 42,8; H_2 45,2; $CH_4 < 01$; N_2 1,6; H_2S 0,2; при этом суточный расход кислорода (98,5% чистоты) составляет 52 000 *м*³, пара (давл. 2,5 *атм*) 50,4 *т*, электроэнергии 7800 *квт*, воды 292 *м*³. Этим же методом и в той же аппаратуре на з-де перерабатывается в синтез-газ тяжелая нефть; выход синтез-газа (состав в об. %): CO_2 12,6; O_2 следы; CO 51,1; H_2 34; $CH_4 < 0,1$; N_2 1,9; H_2S 0,3 при этом составляет 3160 *м*³ на 1 *т* сырья. Описана также опытная установка в Германии для синтеза жидкого топлива на Fe-катализаторе, суспендированном в масле, служащем для отвода тепла р-ции; производительность

установки по синтез-газу 2900 $м^3$ в час., синтез осуществляется при 267° и давл. 12 *атм.* Конверсия СО составляет 91%. В. Кельцев

24197. **Производство и применение карбюрированного водяного газа, использование низкосортного южноафриканского угля. Роуан** (Production and utilisation of carburetted water gas. Using low grade South African coal. Rowan Dougald M.), Gas. World, 1956, **144**, 3752, 96—98 (англ.)

Описание газового з-да в Спрингсе (Южная Африка), получающего карбюрированный водяной газ для бытовых целей. Приводятся качество исходных южноафриканских топлив и состав получаемого газа. Дана краткая технико-экономич. характеристика. Н. Лапидес

24198. **Направления в области получения синтез-газа. Симомура** (合成用ガス製造の傾向. 下村明）, 高壓ガス協會誌, Коацу гасу кекайси, J. Soc. High Pressure Gas Ind., 1956, **20**, № 5, 6—16 (япон.)

Обзор. Библ. 9 назв. И. Руденская

24199. **О влиянии воды на процесс подземной газификации углей. Силин-Бекчурин А. И., Богородицкий К. Ф.,** Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 4, 832—833

Экспериментальными исследованиями на моделях показано, что небольшие кол-ва подземных вод повышают теплопроводность газов; теплотворность газов падает при больших кол-вах воды вследствие развития конверсионных р-ций и ухудшения условий газопроницаемости и теплообмена. Н. Лапидес

24200. **Опыт работы газогенераторной станции Московского коксогазового завода. Горелик С. Б., Гелис М. Х.,** Кокс и химия, 1956, № 3, 36—40

24201. **Газогенератор без футеровки. Барк С. Е.,** Газ. пром-сть, 1956, № 7, 19—21

Описана конструкция и приведены результаты испытаний опытного газогенератора, футеровка стенок которого полностью заменена пароводяной рубашкой, а футеровка свода крышкой, охлаждаемой водой. Показана возможность существенного увеличения выработки водяного пара без нарушений режима работы газогенератора. Указывается, что после такого переоборудования газогенераторов потребность станции в паре может быть покрыта за счет внутренних ресурсов. В. Кельцев

24202. **Производство синтетического топлива — ближайшая задача. Батчелдер, Нелсон** (Synthetic fuel production must begin soon. Batchelder H. R., Nelson H. W.), Heat., Piping and Air Condit., 1956, **28**, № 1, 148—152 (англ.)

Приведен прогноз произ-ва и потребления жидкого топлива и газа в США на 25 лет. В 1975 г. потребление жидкого топлива достигнет 2,3 млн. $м^3$ в день, газа 490 млрд. $м^3$ в год. Атомные станции покроют 4,4% потребности в энергии. В связи с истощением запасов нефти и природного газа необходимо обеспечить в 1975 г. выработку ежедневно 968 000 $м^3$ синтетич. жидкого топлива из них 1/3 перегонкой сланцев и остальное гидрогенизацией угля и синтезом по Фишеру — Тропшу. Для покрытия спроса на газ необходимо построить не менее 20 газовых з-дов с переработкой 100 000 *т* угля в день. Дан расчет затрат на произ-во жидкого и газообразного топлива. И. Богданов

24203. **Термическое растворение сапропеля как метод получения искусственного жидкого топлива. Бракш, Вимба, Калиньш** (Sapropela termiskā šķīdināšana kā metode māksligo sķidro kurināmo iegusanai. Brakss N., Vimba V., Kalninš A.), Latv. Iauksaimniecibas akad. raksti, Тр. Латв. с.-х. акад., 1956, вып. 5, 427—432 (лат., рез. русс.)

Оптимальная т-ра термич. растворения сапропеля (С) в антраценовом масле, мазуте, дистиллатах сапропелевой смолы и цилиндровом масле составляет 400—420°. При этих т-рах степень растворения органич. массы С достигает (в %): в антраценовом масле 89, мазуте 75, цилиндровом масле 82, дистиллатах сапропелевой смолы 69. По методу термич. растворения из 1 *т* смеси, состоящей из 250 *кг* органич. массы С и 750 *кг* антраценового масла, можно получить 900—920 *кг* жидкого топлива, содержащего 24—38 *кг* фракций, выкипающих до 200°, и 400—495 *кг* фракций, кипящих в пределах 200—300 *кг*. При полной регенерации р-рителя из 1 *т* органич. массы С можно получить жидкого топлива: при растворении в антраценовом масле 600—680 *кг*, в мазуте 310—325 *кг*, в цилиндровом масле 430—520 *кг*. Выход фенолов и пиридиновых оснований из 1 *т* органич. массы С составляет ~60 *кг* каждого. Сделан вывод о перспективности термич. растворения С как метода получения искусств. жидкого топлива, выделения фенолов и пиридиновых оснований. И. Руденская

24204. **Высококалорийный газ из отходов сельского хозяйства (По материалам Всемирной энерг. конференции 1954 г. в Рио-де-Жанейро). Келер В.,** Газовая пром-сть, 1956, № 6, 35—37

Широкое распространение и внедрение процесса выработки высококалорийного газа из отходов сельского хоз-ва началось после 1947 г., когда была построена первая эффективная установка для получения биологич. горючего. Вырабатываемый газ применяется за рубежом в качестве горючего для тракторов, автомашин и других производственных и бытовых нужд. Нормальный состав газа: 62% CH_4 и 38% CO_2; высшая теплотворность — 5900 *ккал/нм³*. М. Липец

24205. **Исследование внутрислоевого воспламенения антрацитов при термической подготовке горячим воздухом. Митулинский В. Д.,** Науч. тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1956, 37 (51), 97—108

24206. **Опыты по сжиганию горючих сланцев Израиля на пилотной установке. Базеви, Кларк, Шехтер, Готтесман** (в подл. Готесман) (Basevi E., Clark E. L., Schächter O., Gottesman E.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 4. М., Гостоптехиздат, 1956, 481—490

Изучение непосредственного сжигания горючих сланцев месторождения Ум-Барек, отличающихся высоким содержанием карбонатов Mg и Ca, на полузаводской установке показало возможность использования этих сланцев в качестве твердого топлива. Горение проходит удовлетворительно как в слое дробленого сланца, так и в псевдоожиженном слое пылевидных частиц, никаких затруднений с воспламенением и поддерживанием горения не встречается. Изучено влияние размера частиц, скорости подачи топлива и соотношения воздух : топливо на полноту сгорания, разложение карбонатов и т-ру слоя и дымовых газов. Г. Марголина

24207. **Поведение хлористого натрия при горении угля. Бринсмед, Кер** (Behaviour of sodium chloride during the combustion of carbon. Brinsmead K. H., Kear R. W.), Fuel, 1956, **35**, № 1, 84—93 (англ.)

Высокая т-ра углеродистого остатка, развивающаяся на определенной стадии процесса горения, вызывает разложение минер. примесей угля, что приводит к образованию осадков и коррозии металлич. поверхностей. В работе основное внимание уделено влиянию различных факторов на степень разложения. Опыты проводились с гранулированными образцами порошкообразного углерода (ГУ), содержащими 0,25—2,54% NaCl. Найдено, что выделение Cl (I) идет интенсивнее, чем выделение Na (II); оно усиливается и для I, и для II с повышением т-ры. Добавление водяных паров к воздуху уменьшает выделение II, по увеличи-

вает выделение I, при нагревании ГУ в атмосфере азота выделение I и II заметно уменьшается, а добавление паров воды оказывает незначительное влияние. Добавление 5% MoO_3 и 20% каолина понижает степень выделения II, причем больший эффект достигается с каолином, а выделение I не изменяется в присутствии каолина, но заметно снижается при добавлении MoO_3. Кол-во I и II, выделившееся из ГУ во время сжигания, определялось по разности между колвом этих элементов в исходном образце и в остатке. I определялось по Фольгарду, II — с помощью фотометра пламени. Вероятный механизм разложения: в первой стадии может происходить простая р-ция $NaCl + H \rightarrow Na + HCl$. Е. Мильвицкая

24208. Применение микроскопических методов при исследованиях кокса. Бенеш, Дворжак (Postavení a úloha mikroskopických method v koksárenském výzkumu. Beneš K., Dvořák P.), Paliva, 1956, **36**, № 2, 36—39 (чеш.; рез. русс., нем.)

Анализируются современные методы подготовки образцов кокса для микроскопич. исследования; предпочтительны французский и немецкий методы, позволяющие получать образцы наиболее приемлемых размеров. Проведены опыты применения порошков отечественного произ-ва для шлифовки и полировки образцов кокса; приведены микрофотоснимки подготовленных образцов кокса местного коксового з-да. К. З.

24209. Определение фенолов в маслах гидрогенизации угля. Сюч, Адоньи (A szénhidrogénezés savanyú olajainak vizsgálata. Szűcs Miklós, Adonyi Zoltán), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 6, 195—201 (венг.; рез. англ.)

Для определения общего содержания фенолов (Ф) в маслах гидрогенизации угля были применены три метода: дифференциальный, экстракционный и фотометрический. Показано, что первый метод, основанный на изменении объема взятой пробы масла, в случае применения 10%-ного р-ра NaOH дает наилучшие результаты. Экстракционный метод, включающий выделение этиловым эфиром нейтр. масел, также может быть применен для определения Ф, если обработка эфиром не нарушит условий анализа Ф. Фотометрич. метод, включающий получение нитрофенолов, может дать удовлетворительные результаты, если имеются эталонные кривые по содержанию Ф в маслах идентичного состава. Последний метод может быть особенно приемлем при небольших конц-иях Ф, когда дифференциальный метод оказывается неточным, но при этом кол-во Ф, требуемых для нахождения эталонной кривой, должно быть получено по экстракционному методу. Описанные методы применимы для анализа отогнанных фракций смолы, не содержащих остаточных смол, при конц-иях Ф в пределах 0,5—10 *г* на 100 *мл*. К. З.

24210 К. Уголь, данные о свойствах и испытании. Мелецкий (Węgiel. Wiadomości o własnościach i badaniu. Mielecki Tadeusz. Stalinogród, Państw. Wydawn. Techn., 1954, s. 64 rys 12 tabl 8, 4 zł) (польск.)

24211 К. Обогащение углей. Радев (Обогатяване на въглищата. Съст. Радев Найден. София, Наука и изкуство, 1956, 388 стр., ил., 9. 70 лв.) (болг.)

24212 К. Теория и практика флотации угля Перев. с русс. Емельянов Д. С. (Teoria i praktyka flotacji węgla. Emel'janov D. S. Tłum. z. ros. Stalinogród, Wydawn. Górn.-Hutn., 1956, 221, 3 nlb. s., il., 16. 50 zł) (польск.)

24213 К. Физическая химия процессов горения угля и газа. Рога, Венцлевская (Fizykochemia procesów spalania węgla i gazu. Roga B., Węclewska M. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1956, **151**, 1 nlb. s., ill., 11.60 zł) (польск.)

24214 П. Процесс переработки дистиллатов, содержащих бензол и его гомологи. Урбан, Штаркер (Process for refining oils containing benzene and benzene hydrocarbons. Urban Wilhelm, Starker Hermann) [Scholven Chemie A.-G.]. Канад. пат. 517916, 25. 10. 55

Для извлечения бензола и его гомологов из дистиллатов, содержащих бензольные углеводороды, а также примесь ненасыщ. углеводородов и сернистых соединений, напр. из дистиллата, полученного при перегонке с паром поглотительного масла, применявшегося для промывки газов сухой перегонки каменного угля, часть примесей полимеризуют в смолообразные высококипящие продукты нагреванием в жидкой фазе при повышенном давлении и т-ре $> 150°$ (напр., при 180—300° или 200—250°), но ниже т-ры крекинга. Затем бензол и другие низкокипящие продукты отгоняют и обрабатывают H_2 при повышенных т-рах и давлении в присутствии катализаторов гидрирования ненасыщ. и сернистых соединений с последующим отделением бензола и других углеводородов от реакционных газов и катализатора. М. Энглин

24215 П. Непрерывный способ очистки сырого бензола. Зексауэр (Verfahren zum kontinuierlichen Reinigen von Rohbenzol. Sexauer Walter) [Concordia Bergbau A.-C.]. Пат. ФРГ 938185, 26.01.56

Предложен непрерывный способ очистки сырого бензола в распылительных аппаратах башенного типа последовательной промывкой H_2SO_4, щелочью и водой, отличающийся тем, что промывка конц. H_2SO_4 предшествует предварительная обработка для удаления наиболее активных примесей бензола (непредельных углеводородов), осмоляющихся при обработке конц. H_2SO_4. Указанная предварительная обработка производится: 1) промывкой H_2SO_4 меньшей конц-ии, 2) мягким гидрированием под давлением. В. Кельцев

24216 П. Смолоотделитель. Франк (Teerabscheider. Frank Karl). Пат. ФРГ 937844, 19.01.56

Смолоотделитель, в котором смола с более высоким уд. весом собирается внизу, а более легкая аммиачная вода находится поверх смолы, с раздельным отводом смолы и аммиачной воды известными способами, отличающийся тем, что на поверхности раздела смолы и аммиачной воды располагается поплавок, тарированный таким образом, что в области поверхности раздела он висит свободно и делает независимыми колебания поверхности раздела от находящегося над ней водяного столба, при которых эти передвижения поплавка используются для регулирования стока смолы. Передвижения поплавка служат для регулирования задвижки в смолоотводящей трубе. Предложено также видоизменение приспособления, состоящее в том, что передвижение поплавка связывается со включением и выключением насоса для откачки смолы из смолоотделителя. Н. Гаврилов

24217 П. Способ получения пекового кокса с низким содержанием цинка. Джонс (Process for producing pitch — cokes with low zinc content. Jones W. D.), [Kohlenwertstoff A.-G. Grouppe Vertrieb für Teererzeugnisse]. Англ. пат. 708655, 5.05.54

При коксовании пека или подобных остатков произ-ва масел к загружаемому пеку добавляют (0,1—2%) хлорсодержащие соединения, которые, реагируя с цинком, находящемся в пеке, образуют соединения, отгоняемые во время коксования, напр. NH_4Cl, $AlCl_3$, $FeCl_2$, хлорированный нафталин, полихлорнафталины, хлористый гексил, $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$. Коксование проводят 48 час. при 1250°. В полученном коксе содержание цинка составляет 0,026%. М. Энглин

24218 П. Способ и аппаратура для сухой перегонки твердых углеродистых материалов. Леффер (Process and apparatus for distilling solid carbonaceous materials. Leffer Frederick A. W.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2725347, 29.11.55

Предложен непрерывный способ сухой перегонки измельченных твердых углеродистых материалов (М) для получения жидких продуктов, заключающийся в прохождении столба М вниз через вертикальную реакционную зону (РЗ), где М контактируются с поднимающимся потоком газа и подвергаются перегонке; образовавшаяся паро-газовая смесь отделяется от увлеченных твердых частиц М в сепарационной зоне, соединенной с верхней частью РЗ; прококсованные частицы М, выходя из РЗ в нижней ее части, меняют направление движения на обратное и поднимаются вверх по окислительной зоне (ОЗ), кольцеобразно окружающей РЗ, прямотоком с окисляющим газом; теплообмен между ОЗ и РЗ происходит через стенку; остаточный М с потоком газа выходит из верхней части ОЗ и затем отделяется от газа. Дана схема установки.

В. Кельцев

24219 П. Перегонка нефтеносного минерального сырья. Тернер (Distillation of oil bearing minerals. Turner Eard E.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2717869, 13.09.55

Сравнительно богатый нефтью тонкоизмельченный горючий сланец (ГС), содержащий 180—360 *л* нефти на 1 *т*, перегоняют в плотном псевдоожиженном слое при помощи газообразного агента, подающегося снизу вверх. При этом конц-ия частиц ГС размером $< 20\ \mu$ увеличивается в зоне перегонки до $\sim 25\%$. Усовершенствование процесса состоит в добавлении в эту зону, содержащую $\sim 25\%$ очень мелких частиц, сравнительно бедного нефтью ГС с 45—90 *л* нефти на 1 *т*, с такой скоростью, при одновременной подаче богатого ГС, чтобы предупредить увеличение конц-ии мелких частиц в слое до значений $> 25\%$. З. Векслер

24220 П. Способ получения высококачественного горючего газа. Ширенбек (Verfahren zur Erzeugung von hochwertigen Brenngas. Schierenbeck Julius). Пат. ФРГ 883317, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 32, 7586 (нем.)]

Газификация твердых топлив, напр. угля, осуществляется в трех зонах: предреакционной (1), послереакционной (2) и зоне полукоксования (3). С помощью газового потока, проходящего 1 и 3 в обход 2, в 1 поддерживается т-ра 800—900°, а в 2 благодаря добавлению холодного генераторного газа создается т-ра 500—600°; тем самым после 2 получается лишь полукокс. Теплотворность получаемого горючего газа — 4000—4200 *ккал/м³*.

В. Афанасьев

24221 П. Метод получения высококачественного синтез-газа из низкосортных топлив. Лейте, Мевес (Verfahren zur Herstellung hochwertiger Synthesegase aus ballastreichen Brennstoffen. Leithe Fritz, Mewes Rudolf) [Dr. C. Otto Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 916622, 16.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 27, 6431 (нем.)]

Получение высококачественного синтез-газа из низкосортного топлива производится в непрерывно или полунепрерывно действующих вертикальных шахтных печах. Топливо прогревается в верхней части шахты в противотоке с газифицирующим агентом (ГА) при частичном горении в потоке горячего воздуха и газа, который получается в нижней части шахты при подаче туда перегретого водяного пара. Производится раздельный отвод и использование образовавшихся в верхней части шахты горючих газов для обогрева подогревателя ГА. Образовавшиеся в нижней части шахты газы, содержащие CO и H_2, направляются (перепускаются) в верхнюю часть шахты (зону восстановления) во втором противоточном замкнутом цикле через окисленную реакционную массу. Регенерация восстановленной массы в нижней части шахты производится при подаче перегретого пара с одновременным образованием H_2. Конечные газы зоны восстановления и зоны регенерации используются для синтеза в данном случае после удаления CO_2 и пара с помощью промывки и конденсации; при этом к газу, богатому CO и бедному H_2, добавляется некоторая часть газов из зоны регенерации с целью получения газа необходимого состава для углеводородного синтеза. Полученный газ регенерационной зоны может быть использован для синтеза NH_3, а газ зоны восстановления идет для обогрева подогревателя.

Г. Стельмах

24222 П. Способ получения горючих газов путем подземной сухой перегонки и газификации топлива. Юнгстрём (Verfahren zur Erzeugung brennbarer Gase durch Ent- und Vergasen von Brennstofflagerstätten unter Tage. Ljungström Fredrik) [Svenska Skifferolje Aktiebolaget]. Пат. ФРГ 937842, 19.01.56

Способ отличается тем, что небольшая часть топливной залежи с помощью электрообогрева становится газопроницаемой, после чего пропускается воздух (кислород), а образовавшийся при неполном горении газ отводится. На поверхности земли пробуриваются расположенные группами вертикальные скважины, из которых часть снабжается электронагревателями и служит для подвода кислорода (воздуха), а другая часть служит для отвода газа. Скважины для отвода газа пробуриваются на бо́льшем расстоянии друг от друга, чем те, которые снабжены электронагревателями. Залегания слоев топлива, разделенные промежуточными слоями негорючих горных пород, прогреваются одновременно нагревателями, расположенными на высоте слоев топлива. Образовавшиеся в слое топлива при электронагреве газопроницаемые ходы и полосы далее удлиняются, причем благодаря теплопроводности распространяются в стороны на соседние, еще не разогретые части залежи. Скважины располагаются таким образом, что они образуют сравнительно узкие, длинные или искривленные каналы.

Н. Гаврилов

24223 П. Подземная газификация (Gasification in situ) [Svenska Skifferolje A. B.]. Австрал. пат. 164536, 25.08.55

Метод подземной переработки битуминозных отложений, включающий стадию охлаждения обрабатываемой площади ниже т-ры замерзания воды с целью создания барьерной зоны, нагревания отложений для газификации их при сохранении барьера и отвода газообразных продуктов в пределах указанной зоны.

И. Богданов

24224 П. Способ переработки брикетов, полученных из отходов смолы, остатков от гидрирования под давлением и из лишенного смолы топлива, как мультиклонная пыль, генераторная зола и т. п. (Verfahren zum Verarbeiten von Briketts aus Abfallteeren, Druckhydrierungsrückständen od. dgl. und teerfreien Brennstoffen wie Multiklonstaub, Generatorasche u. dgl.) [Braunkohle-Benzin A.-G.]. Пат. ФРГ 914537, 5.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 27, 6431 (нем.)]

Способ переработки, отличающийся тем, что брикеты газифицируются O_2, содержащим водяной пар, в генераторе без швельшахты при низкой высоте слоя и высокой т-ре выходящего газа. Н. Гаврилов

См. также: Побочные продукты коксования 24012. Анализ шахтных газов 23512. Отходящие газы 25488.

Коррозия фенолсодержащими материалами 25427. Сточные воды 24123—24127, 24153, 24154

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы: *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

24225. Развитие нефтяной промышленности Мексики.— (The progress of Petróleos Mexicanos.—), Petrol. Times, 1956, 60, № 1534, 388—391, 394 (англ.)

Краткие сведения о состоянии добычи и переработки нефти в Мексике до 1938 г. и обзор развития добычи и переработки нефти с 1938 по 1955 гг. (после организации государственной компании ·Petroleos Mexicanos). Запасы нефти в стране на 15 марта 1956 г. определены в 436,7 млн. $м^3$. В 1947 г. в Мексике добыто 11,7 млн. $м^3$, а в 1955 г. 17,4 млн. $м^3$ нефти. В период с 1938 по 1955 гг. пробурено 2295 скважин в районах Тамаулипас, Нуэва Файя де Оро, Веракрус и Табаско. Указана производительность отдельных нефтеперерабатывающих з-дов, общая годовая производительность которых в 1947 г. составила 9,6 млн. $м^3$, а в 1955 г. 15,4 млн. $м^3$, а также объем экспорта нефти из Мексики в США, ФРГ и Кубу. Кратко описан план дальнейшего развития нефтяной пром-сти. У. Андрес

24226. План нефтехимической промышленности Японии. О г а н е с о в (The plan for Japan in petrochemicals. O g a n e s o f f I g o r), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 10, 163—165 (англ.)

Описан пятилетний (1955—1959 гг.) план произ-ва нефтехим. продуктов в Японии. План предусматривает снабжение бензолом, фенолом и ацетоном пром-сти ацетатного и найлонового волокна, прекращение ввоза этилена и производство ацетона, фенола и бензола в Японии. Пятилетний план принят шестью компаниями, которые предполагают ежегодно давать 196 700 *т* нефтехим. продуктов. У. Андрес

24227. Перспективы нефтяной промышленности в Англии. Д о л т о н (Future of the petroleum industry in the U. K. D a l t o n C. P.), Inst. Petrol. Rev., 1956, **10**, № 116, 213—216 (англ.)

Доклад о перспективах нефтяной пром-сти в Англии и развитии производства угольного и ядерного горючего. Приведены данные потребности Англии в нефтяном топливе в 1960, 1965, 1975 гг., а также предполагаемые размеры потребления ядерного горючего. Указаны размеры капиталовложений в нефтяную пром-сть. У. Андрес

24228. Основные направления развития нефтехимической промышленности Франции. Г у л ь е л ь м о (Principaux aspects du développement de la pétrochimie en France. G u g l i e l m o R a y m o n d), Ann. géogr., 1956, **65**, № 348, 123—139 (франц.)

Нефтехимическая пром-сть Франции, возникшая в 1950 г., в настоящее время имеет 9 з-дов и использует главным образом импортное сырье. Основная продукция: изопропиловый спирт, ацетон, изопропилацетат, метилизобутилкетон, фенол, окись этилена, этаноламины, гликоль и его эфиры, детергенты и пр. Приведено географич. расположение з-дов, масштабы произ-ва, финансирование и прочие технико-экономич. данные. И. Богданов

24229. Расширение нефтехимической промышленности Федеративной Республики Германии. Б а р к л и (West Germany expands petrochemical production. B a r k l e y S. G.), Foreign Trade, 1956, **106**, № 8, 6—8 (англ.)

Послевоенный рост нефтехимич. пром-сти ФРГ сопровождается увеличением ввоза хим. продуктов из Канады. Приведен размер потребления сырой нефти в 1950 и 1955 гг., перечислены основные нефтехим. з-ды, объем их произ-ва, а также объем ввоза хим. продуктов из Канады с 1950 по 1956 гг. И. Руденская

24230. Химические продукты из нефти. Часть 1. Состояние нефтехимической промышленности. Часть 2. Обзор химических продуктов и процессов. Г и л л а м (Chemicals from petroleum. 1.— Background of petroleum chemical industries. 2. Summary of chemicals and processes. G i l l a m N. W.), Chem. Ind. and Engng., 1956, **6**, № 6, 20—26; **7**, № 1, 20—27 (англ.)

Изложено современное состояние нефтехим. пром-сти (в основном в США): статистич. данные, основные процессы и оборудование, а также процессы произ-ва хим. продуктов из низкомолекулярных углеводородов ($C_1 - C_8$) нефти. Библ. 54 назв. А. Равикович

24231. Новый абсорбционный завод большой мощности в Рейноса. (Мексика). Р и д е л (New Reynosa absorption plant designed for huge capacity. R e i d e l J o h C.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 66, 89—90 (англ.)

Описан новый з-д по переработке природного газа. Проектная мощность з-да 8,5 млн. $м^3$ газа в день. На з-де имеется две системы сбора газа — одна, работающая под давл. 77 *ат*,— для экспорта газа и вторая, работающая под давл. 45 *ат*,— для потребления газа внутри страны. Приведены схема и описание установок. И. Богданов

24232. Газолиновый завод в Рейноса.— (Reynosa gasoline plant aids Mexican economy.—), World Petrol., 1956, **27**, № 10, 84—87 (англ.)

Описание з-да с фотографиями установок, размер экспорта продукции и значение его для экономики Мексики. См. пред. реф. И. Руденская

24233. Газолиновая установка в Тайога (США), работающая в жестких климатических условиях. Т е й л о р (Tioga gasoline plant designed for wide extremes in temperature. T a y l o r J. B.), Petrol. World and Oil, 1955, **52**, № 34, 12, 14, 16, 37 (англ.)

24234. Строительство нефтеперерабатывающего завода близ Уилмингтона (США, Делавэр). П а р к (Tidewater refinery. P a r k A l l e n S.), Compressed Air Mag., 1956, **61**, № 6, 160—163 (англ.)

Сообщается о строительстве фирмой Tidewater Oil Co. нефтеперерабатывающего з-да, включающего 11 различных установок. И. Руденская

24235. Применение различных нефтепродуктов в текстильной промышленности. М а к - Л а р е н (Miscellaneous oil products in the textile industry. M c L a r e n F. N.), Inst. Petrol. Rev., 1956, **10**, № 118, 265—269 (англ.)

Охарактеризовано применение нефтепродуктов в текстильной пром-сти, в качестве топлив, детергентов, р-рителей, смазочных масел. А. Равикович

24236. Зависимость остаточной водонасыщенности от полярных примесей в нефтепродуктах и нефтях. Б а б а л я н Г. А., К у л и е в А. М., АзәрбССР Элмләр Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзербССР, 1956, № 3, 11—26 (рез. азерб.)

24237. По поводу статьи Н. А. Кудрявцева «О направлениях исследований по генезису нефти». Т е о д о р о в и ч Г. И., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 8, 115—119

См. РЖХим, 1956, 55517.

24238. Транспорт и хранение нефтепродуктов. Р о б и н с о н (The safe handling and storage of petroleum products. R o b i n s o n I. F. S.), Monthly Rev. Inst. Weights and Measures, 1956, **64**, № 5, Suppl., 6 pp. (англ.)

Обзор средств транспорта нефтепродуктов по железным и шоссейным дорогам, морским путям, а также типов резервуаров, используемых при хранении нефтепродуктов. Рассмотрены способы перекачки по трубопроводу с применением разделительных устройств. Описаны основные противопожарные мероприятия и способы защиты от статич. электричества. Р. Ошер

24239. Обессоливание нефтей. Дрэган (Problemele desalinării ţiţeiurilor. Drăgan Al.), Petrol şi gaze, 1956, 7, № 7, 367—372 (рум.; рез. русс., нем.)

Рассмотрены теоретич. вопросы образования, стабильности и разрушения нефтяных эмульсий, а также коррозии установок при переработке нефтей, содержащих соли. Описаны способы разрушения нефтяных эмульсий — термохим., электрич. и фильтрованием с применением стеклянной ваты. И. Руденская

24240. Радиоизотопы в нефтепереработке. Часть 1. Уибер (Radioisotopes help solve refinery problems. Part 1. Weber George), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 69, 99, 101, 103 (англ.)

На нефтеперерабатывающем з-де в Балтиморе (США) для определения интенсивности перемешивания в реакторах в процессе алкилирования серной к-той применяется растворимый в к-тах и нерастворимый в углеводородах сульфат Rb^{86} с жестким γ-излучением и с периодом полураспада 19,5 дней, вводимый в реактор в дозе 15 *мкюри*. При приготовлении смазок степень смешения определяется при помощи внесения в смесь изотопа J^{132} с γ и- β-излучением и с периодом полураспада 2,3 часа, образующегося при распаде Te^{132} в р-ре ацетата Na. Для определения плотности или верхней границы кипящего слоя в реакторе при коксовании или в топке применяют изотоп Co^{60} с периодом полураспада 5,3 года. Индикатор с дозой 370 *мкюри* позволяет исследовать реактор производительностью до 1 600 $м^3$ сырья в сутки. Им можно пользоваться для отыскания местных пробок или измерения потока кокса или катализатора в трубах большого диаметра. Для малых линий достаточна доза 10 *мкюри*. И. Богданов

24241. Оценка и исследование сжиженных газов по современным нормам. Хаммерих, Мёллер, Зассе (Beurteilung und Untersuchung von Flüssiggasen nach dem derzeitigen Stand der Normung. Hammerich Theodor, Möller Heinz. Sasse Ernst), Erdöl und Kohle, 1956, **9**, № 2, 98—102 (нем.)

Приведены технич. нормы на товарный сжиженный газ в ФРГ, а также описана аппаратура и методика определения фракционного состава сжиженного газа, содержания в нем элементарной и общей S, смолы. Рассмотрены различные конструкции пробоотборников. Н. Кельцев

24242. Каталитический процесс Ортофлоу, представляющий развитие техники псевдоожиженного слоя. Лалич, Будеч (Orthoflow katalitički postupak-dalji napredak fluidne tehnike. Lalič Dragan, Budeč Rajko), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 9, 180—183 (сербо.-хорв.)

Описана сущность получившего в США развитие каталитич. процесса Ортофлоу, его конструктивное и технологич. оформление и перспективы применения в нефтепереработке. К. З.

24243. Новый платиновый процесс.—(Esso research develops new platinum process.—), World Petrol., 1956, **27**, № 4, 56—57, Mona Palmer, Trustee, New York (англ.)

Разработан новый вариант каталитич. реформинга — пауэрформинг (powerforming), представляющий собою разновидность платформинга. В США работает 3 установки производительностью 300—450 *т* в сутки. Процесс ведут циклически на стационарном катализаторе в 4—6 реакторах, из которых 3—5 находятся в работе и один на регенерации. Цикл в реакторе длится 5—15 дней. Новая техника регенерации сохраняет активность катализатора продолжительное время при высоких скоростях. Сырье — низкооктановый лигроин прямой гонки или смесь прямогонного и крекинг лигроина. При обработке лигроина, выкипающего на 90% до 293° с октановым числом 53, получают выход углеводородов C_5 и высших 72,5 об. %, $C_1 - C_3$ — 12 об. % и H_2 1,8 вес. %, октановое число по моторному методу (без ТЭС) 88. И. Богданов

24244. Влияние химической природы и состава крекирующих катализаторов на устойчивость их активности. Пигузова Л. И., Химия и технол. топлива, 1956, № 6, 43—54

Исследованы таблетированные катализаторы Al-Si (АК) и Zr-Si (ЦК) с разными содержаниями Al и Zr путем определения их удельной активности (УА), соответствовавшей выходу (отнесенному к единице поверхности катализатора) бензиновой фракции с началом кипения 200° при крекировании керосино-газойлевой фракции 240—350° артёмо-малгобекской нефти в условиях равных глубин превращения сырья. Максимум УА свежих и обработанных паром АК соответствует комплексному соединению типа цеолита, содержащему $\sim$ 40% Al_2O_3 при молярном отношении $SiO_2 : Al_2O_3$ равном 2,6. УА для АК несколько повышалась при повышении т-ры прокаливания АК от 450 до 850°. ЦК оказались высокоактивными и обладающими высокой стабильностью к действию пара и к-ты (1,0 н. HCl), АК менее стабилен. Стабильность АК зависит от метода его приготовления — осаждения из р-ра сульфата Al или алюмината Na и Na-силиката. А. Равикович

24245. К вопросу о методах определения прочности алюмосиликатного шарикового катализатора. Прошкин А. А., Химия и технол. топлива, 1956, № 6, 57—60

Изложен принцип определения прочности Al — Si-шарикового катализатора (ШК) методом эрлифта и отмечено, что показатели прочности по этому методу не соответствуют расходному коэфф. свежего и отработанного ШК. Предложен адсорбционный метод определения прочности ШК, удовлетворительно отражающий его расход. Метод включает: отбор пробы ШК 1000 шт., пропорционально фракционному составу (но $\geqslant$ 2 *мм*); прокаливание 2 часа при 500° — для свежего ШК и 3 часа при 285° — для ШК, содержащего кокс; выдерживание охлажденной пробы в течение 1 часа в 50 *мл* воды или в 20—40%-ной H_2SO_4 (для высокопрочного ШК); сушка при 50—60° и подсчет коэфф. прочности по кол-ву разрушенных шариков. З. Векслер

24246. Установка каталитического крекинга в псевдоожиженном слое. Мията (S. O. D. (式流動接觸分解裝置の試運轉. 宮田隆吉), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, 35, № 350, 356—363 (япон.; рез. англ.)

Установка каталитич. крекинга в псевдоожиженном слое на з-де в Йокогама (модели IV Esso Research and Engineering Co.) работает с января 1955 г. и рассчитана на переработку 1,6 млн. *л* сырья. Установка дает высокий выход крекинг-бензина хорошего качества, а также газойль с низким содержанием серы, который может быть применен в качестве компонента котельного топлива. Сжиженный нефтяной газ с установки находит применение в нефтехим. произ-ве. И. Руденская

24247. Результаты работы установки каталитического крекинга в псевдоожиженном слое. Хаяси (И. О. Р. 式流動接觸分解裝置の試運轉成績. 林喜代茂), 燃協料, 會誌,

Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, 35, № 350, 346—356 (япон.; рез. англ.)

Приведены результаты работы установки каталитич. крекинга в псевдоожиженном слое и характеристики свойств крекинг-продуктов — бензина, рециркулирующих масел и газа, а также определено распределение углеводородных составляющих в дистиллатах. Указано влияние условий крекинга на качество крекинг-продуктов. И. Руденская

24248. Термическое разложение асфальтовых нефтей в присутствии разбавителей и водорода. Варга, Рабо, Залаи (Wärmespaltung asphaltischer Erdöle in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und Wasserstoff. Varga J., Rabó Gy., Zalai A.), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 15-16, 244—251 (нем.)

Приведены результаты опытов по термич. крекингу венгерской нефти с высоким содержанием асфальтовых в-в (АВ) в присутствии разбавителя (тетралина) при давл. 70 *ат*. Установлено, что крекинг АВ и гидрирование продуктов крекинга протекает в две ступени. В первом процессе на распад высокомолекулярных углеводородов оказывает основное влияние т-ра, в то время как эффективность последующего гидрирования зависит от кол-ва тетралина в жидкой фазе. H_2, полученный из тетралина, насыщает нестабильные продукты распада и тем самым уменьшает роль р-ций, приводящих к коксообразованию. Влияние тетралина особенно эффективно, если его конц-ия в жидкой фазе, содержащей АВ составляет >10вес. %. Выделяющийся в этих условиях кокс (в кол-ве 3—4 вес. % на сырье) не нарушает непрерывности процесса, так как большей частью выводится из реактора вместе с сырьем. Применением мелкозернистого катализатора из активированного угля и H_2-содержащего газа-разбавителя выход кокса может быть еще более снижен. В процессе переработки примерно половина серы удаляется в виде H_2S. Установлено, что нефть, которая вследствие высокого содержания АВ (15 вес. %) обычным гидрированием не может быть экономически переработана в моторное топливо даже при давл. >300 *ат*, в присутствии тетралина уже при 70 *ат* превращается в масла, не содержащие АВ. В оптимальных условиях — при 450° в присутствии катализатора (активированного угля) и H_2-содержащего газа 85 вес. % АВ превращаются в масло, причем выход кокса составляет 0,2 вес. %. Расход H_2 составляет 1 вес. % от сырья. Н. Кельцев

24249. Каталитические процессы переработки нефти. Бруда (Prelucrarea ţiţeiului prin procese catalitice. Bruda Nicolae), Petrol şi gaze, 1956, 7, № 1, 25—29 (рум.; рез. русс., нем.)

Дана диаграмма развития процессов крекинга с 1946 по 1956 гг. Описаны процессы термич. и каталитич. крекинга, термофор и прочие варианты. Библ. 6 назв. И. Руденская

24250. Об эксплуатации регенератора установки каталитического крекинга. Бахшиян Ц. А., Нефт. х-во, 1956, № 7, 47—49

Выжиг кокса с поверхности катализатора и использование полученного тепла для выработки пара осуществляются в регенераторе установки каталитич. крекинга — аппарате высотой 20 *м*, сечением 4 × 4 *м*, в котором сплошным слоем движется катализатор через равномерно расположенные по высоте змеевики. Змеевики соединены последовательно в 9 секций по 4 ряда труб (Т) в каждой, секции между собой соединены параллельно. В процессе принудительной циркуляции вода проходит по Т змеевиков и частично испаряется. В горизонтальных Т при малой скорости пароводяной смеси наблюдается асимметричное распределение пара и воды по поперечному сечению Т, что, вызывая знакопеременные термич. напряжения в Т, может привести к появлению в металле трещин. Для определения скорости, при которой не происходит расслоение пара и воды, использованы эксперим. данные, полученные Радатисом и Приялковским в виде зависимостей т-ры стенки от угла наклона Т при различных скоростях входа воды в нее. Эти кривые перестроены для случая горизонтального расположения Т. При рассмотрении этих кривых можно сделать вывод, что расслоение пароводяной смеси не произойдет при скоростях входа в Т выше 0,4—0,5 *м/сек*. Это может быть обеспечено при отношении поданной воды к полученному пару > 1 и кратности циркуляции равной 3. Приведены данные по скорости и кратности циркуляции для производительности циркуляционного насоса 30, 36, 80 и 100 *м³/час*. В расчетах принята часовая паропроизводительность 7000 *кг*. У. Андрес

24251. Способ замера расхода водорода на лабораторной гидрогенизационной установке. Мельникова Н. П., Куприянов В. А., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1956, № 4, 7—10

Приводится описание технологич. схемы гидрогенизационной установки непрерывного действия, работающей под давл. 150 *ат*, на которой разработана новая методика определения расхода водорода в процессе гидрогенизации непосредственно на р-цию, с учетом тех потерь, которые неизбежны при выгрузке гидрогенизата из газосепаратора высокого давления. При этом не требуется определения элементарного состава исходного сырья и продуктов гидрогенизации. Б. Энглин

24252. Современный комбинированный процесс переработки нефти на новом заводе в Канаде. Уибер (Modern combination processing at new Canadian Petrofina refinery. Weber George), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 5, 112—114 (англ.)

На з-де компании Canadien Petrofina в Монреале имеются установки вакуумной перегонки, коксования и пяти каталитич. процессов — крекинга, реформинга, гидрообессеривания, полимеризации, алкилирования для произ-ва высокооктановых бензинов (1,8 млн. *л* в день), легких и средних дистиллатных топлив. А. Равикович

24253. Практическое применение комбинирования процессов. Бёкерс, Келдер (A practical application of combination processing. Beukers J. A., Kelder H. P.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 11, 221—223 (англ.); В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс, 4. М., Гостоптехиздат, 1956, 5—14

Описан нефтеперерабатывающий з-д в Антверпене, рассчитанный на переработку ~4000 *т* средневосточной нефти в сутки. На з-де работает установка, позволяющая переключать произ-во с одного вида продукции на другой. Приведена схема з-да. И. Богданов

24254. Методы переработки, максимально увеличивающие выходы средних дистиллатов. Боннел (Refining methods for maximizing middle distillate production. Bonnell L. S.), J. Inst. Petrol., 1955, **41**, № 381, 273—282 (англ.)

Рассмотрены схемы процессов переработки нефти и дано их сравнение для з-дов США, Канады и Европы. Приведены таблицы выходов средних дистиллатных топлив (СДТ) — керосина, газойля, реактивного и дизельного топлив при разных условиях переработки, а также данные произ-ва и потребления СДТ в Европе с 1953 по 1956 гг. Проведен анализ возможностей повышения выходов СДТ с применением процессов термич. и каталитич. крекинга газойля, остаточных продуктов, коксования в псевдоожиженном слое, гидроформинга, гидроочистки. Библ. 4 назв. З. Векслер

24255. Установка по производству бензина из гильсонита. Армстронг (Contracts due soon on plant to make gasoline from Utah's gilsonite. Armstrong Ted), Oil and Gas J., 1955, 54, № 10, 90—91 (англ.)

В Бонанца, штат Юта (США), построена опытная установка по произ-ву бензина из гильсонита, перерабатывающая 100 *т* гильсонита в день. На основе опыта работы установки начато строительство з-да, рассчитанного на переработку 600—700 *т* гильсонита в день с выходом 35% бензина, 50% кокса и 15% газа. Приведен фотоснимок опытной установки.

И. Руденская

24256. Установка для каталитической газификации нефтяного сырья. Кинг (The Stafford catalytic oil-gas plant. King J. G.), Coke and Gas, 1955, 17, № 188, 5—9 (англ.)

Описана промышленная установка периодич. действия для произ-ва городского газа из тяжелых нефтяных остатков (мазута) производительностью 28 300 *нм*^{3} путем конверсии сырья в смеси с водяным паром на Ni-катализаторе. Цикл работы установки (8,75 мин.) делится на две приблизительно равные по времени фазы: 1) газопроизводящую, в течение которой через слой катализатора с т-рой ~870°, пропускается распыливаемое форсунками сырье и перегретый водяной пар и 2) нагревательную, в течение которой горячие продукты горения мазута нагревают насадку пароперегревателя и слой катализатора; для сжигания углерода, отложившегося на катализаторе, вводится при этом дополнительный воздух; тепло отходящих продуктов горения используется для получения пара в котлах утилизаторах. Расходные показатели на 1000 *нм*^{3} получаемого газа [состав газа (в %): CO_2 11—12, C_nH_m 2—4, CO 16—18, H_2 41—46, CH_4 16—20, N_2 7]: мазута на процесс 0,47—0,57 *м*^{3}, на горение 0,12—0,15 *м*^{3}; водяного пара 6,5—7,0 *т* (в котлах-утилизаторах вырабатывается 14,4 *т*); электроэнергии 70 *квч*. Используемый мазут имеет уд. в. 0,97, коксовое число по Конрадсону 10,7, содержание С — 84,6%, Н — 11,4%, S — 4%. Углерод сырья распределяется так: в газ 52%, откладывается на катализаторе 48%. Теплотехнич. к.п.д. процесса (с учетом расхода сырья на нагрев) 51—59%. Отмечается, что применяемый, специально приготовленный катализатор не отравляется S-соединениями и что для эффективности процесса имеет большое значение равномерность и степень распыления сырья форсунками в реакционной камере.

В. Кельцев

24257. Производство этилена из газов нефтепереработки, нефтяных фракций, тяжелых нефтяных остатков. Часть I. Шатт, Здоник (Making ethylene — 1. What are feed stocks, yields, costs, in ethylene production? Sahuff H. C., Zdonik S. B.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 41, 98—103 (англ.)

Приведены данные по развитию произ-ва этилена как хим. сырья в США, выработка которого составила в 1954 г. 1 075 000 *т*. Рассмотрены промышленные способы получения этилена: выделение из газов нефтепереработки; пиролиз этана, пропана, бутана, газолина, керосина, газойля, тяжелых нефтяных остатков. Описаны условия процессов, состав, выходы и стоимость получаемых продуктов.

В. Кельцев

24258. Современный метод получения бензина с октановым числом 100 из газового бензина. Уоррелл (Now 100 octane from natural gasolin. Worrell G., Richard), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 4, 138—140 (англ.)

Описан процесс получения высокооктанового бензина из газового бензина, включающий 3 ступени: разделение газового бензина на *изо*-C_5, *н*-C_5, C_6, и более тяжелые углеводороды; каталитич. обработку C_6 и более тяжелых углеводородов под давл. 14—21 *ати* для превращения нафтеновых в ароматич. углеводороды; изомеризацию *н*-C_5 в *изо*-C_5 в присутствии Pt-катализатора на $Al_2O_3 — SiO_2$ под давл. 21—49 *ати* и т-ре 427—482°. Комбинация этих процессов дает бензин с октановым числом 100 (с 3 *мл* тетраэтилсвинца) при выходе C_5 и более высококипящих углеводородов в 93,5%. Упругость паров бензина повышается с 625,7 до 651,6 *мм* рт. ст. Приведены технико-экономич. показатели процесса.

З. Векслер

24259. Применение инжектора-смесителя для защелачивания бензина. Максименко М. З., Нефтяник, 1956, № 11, 20—21

При переработке сернистых нефтей на установках термич. крекинга стабильный бензин защелачивают для нейтр-ции H_2S и других сернистых соединений. Для защелачивания бензина вместо обычного смесителя применен инжектор-смеситель с использованием струи стабильного бензина. Бензин со стабилизирующей установки поступает под давлением в инжектор-смеситель, всасывая при своем движении щелочь. Показана конструкция инжектора-смесителя производительностью 10—15 *т* в час.

И. Руденская

24260. Каталитическое обессеривание моторной фракции нефти водородом под давлением. Варга, Себеньи (Katalytické odsiřování motorové nafty vodíkem pod tlakem. Varga Josef, Szebenyi Imrich), Paliva, 1956, 36, № 97, 235—236 (чеш.)

Проведены лабор. опыты обессеривания в присутствии катализатора фракции 280—418° надьлендьельской нефти, содержащей 1,34% серы, во вращающемся автоклаве с применением H_2. При давл. 20 *ати*, т-ре 420°, в присутствии W- и Mo — Co-катализаторов удаляется 70,9% S. При обработке более узкой фракции 320—380° достигнуто почти полное обессеривание под давл. 20—35 *ати*. Сделан вывод о целесообразности выделения узкой фракции, обессеривания ее обработкой H_2 под давлением и применения в качестве моторного топлива.

К. З.

24261. Гидроочистка — новый способ облагораживания дизельных топлив.— (Hydrofining, neue Dieselkraftstoffveredelungstechnik.—), Lab.-Praxis, 1956, 8, № 7, 84—85 (нем.)

Краткая характеристика процесса гидроочистки, как эффективного способа облагораживания дизельных топлив, получаемых из сернистых и крекинг-дистиллатов. Приведены мощности работающих и строящихся в ФРГ установок (в Гамбурге, Кёльне, Бремене).

З. Векслер

24262. Очистка от активных сернистых соединений без применения водорода. Обзор современных достижений. (Sweetening without hydrogen. A survey or recent developments.—), Oil and Canada, 1955, 7, № 47, 18—22 (англ.)

Обзор процессов обработки плумбитным р-ром, гипохлоритом, хлоридом меди и принципиально новый процесс обработки комплексными Co-органич. соединениями. Библ. 9 назв.

З. Векслер

24263. Получение индивидуальных ароматических углеводородов и их выделение из смесей. Черкез (Obtinerea unor hidrocarburi aromatice individuale şi separarea for din amestecuri. Cerchez V.), Petrol. si gaze, 1955, 6, № 5, 210—221 (рум.; рез. русс.)

Рассмотрены методы выделения индивидуальных ароматич. углеводородов с числом атомов $C_6 — C_8$, азеотропной и экстракционной перегонками, экстрагированием селективными р-рителями и хроматографией. Дано описание и схемы аппаратуры, методика работы, обсуждены полученные результаты. Библ.

9 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 30102. З. Векслер

24264. Жидкие битуминозные связующие материалы, применяемые в холодном состоянии. Бирхальтер (Die Entwicklung der kaltflüssigen Bindemittel auf Bitumenbasis und neuere Fortschritte. Bierhalter W.), Strassen-Asphalt- und Tiefbau-Technik, 1956, 9, № 14, 494—497 (нем.)

Рассмотрено развитие применения битумных эмульсий для строительства автомобильных дорог и различных сооружений в Германии и других странах. Приведены краткие сведения о применении жидких битумов для строительства дорог. В. Самоварова

24265. Получение и применение природного газа в Италии. Пастонези (Produktion und Verwendung von Erdgas in Italien. Pastonesi Giuseppe), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 8/9, 465—469 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор развития добычи и использования природного газа (ПГ) в Италии. Приведены карта расположения основных месторождений ПГ, схема з-да, перерабатывающего 1 млрд. $м^3$ ПГ в год и производящего в сутки 150 *т* стабилизированного бензина с октановым числом по моторному методу 86 (с 0,5% антидетонатора). Освещены вопросы распределения ПГ между различными отраслями пром-сти, в том числе нефтехимической. Библ. 3 назв. Н. Кельцев

24266. Установки по производству городского газа в Западной Европе. Александров А. В., Газовая пром-сть, 1956, № 4, 31—36

Описываются технологич. схемы и установки по произ-ву городского газа в Зап. Европе, осмотренные группой советских инженеров-газовиков, работающие по следующим процессам: термич. разложение природного газа воздухом и паром (Тулуза, Франция); переработка крекинг-газов (Сет, Франция); автотермич. крекинг пропана (Франция); термич. разложение крекинг-газов, бутана и газойля на установке «Жейм» (Франция); переработка бутана или крекинг-газа на установке «Копперс-Хаше» (Франция); «Онил-Жежи» — установка циклич. действия для термич. разложения с катализатором высококалорийных природного и сжиженных газов, а также мазутов (Стаффорд, Англия и Каор, Франция). Отмечаются незначительные капиталовложения и расход металла, компактность, гибкость процессов и легкость управления, возможность получения газов различного состава и теплотворности, применение Ni-катализатора, автоматизация, высокий энергетич. к.п.д. процессов (до 92—96%). Н. Лапидес

24267. Жидкий метан. Бернс, Кларк (Liquid methane. Burns J., Clark L. T.), Industr. Heat Engr, 1956, **18**, № 129, 214—216 (англ.)

Обсуждаются перспективы применения в качестве топлива сжиженного природного газа (ПГ). Приведены данные о добыче ПГ по ряду стран в 1950—1954 гг., составившей в 1954 г. (в млрд. $м^3$): в США 310, Венецуэле 21,6, Канаде 3,4 и Италии 2,9. В пригодном для сжижения ПГ содержание N_2 не должно быть выше 5%, причем необходима очистка от CO_2, паров H_2O, H_2S и других S-соединений. Удаление пропана и бутана не обязательно. Рассмотрена экономика использования сжиженного ПГ в условиях Англии. И. Богданов

24268. Методы и экономика получения ацетилена. Федоренко Н. П. Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 3, 337—344

Рассмотрены способы получения C_2H_2 из углеводородного сырья путем электрокрекинга углеводородных газов, термич. крекинга природного газа с присадкой O_2, высокотемпературного пиролиза пропана, а также из CaC_2. Даны экономич. показатели указанных процессов: капитальные затраты, себестоимость продукции, энергетич. затраты, производительность труда. Показаны экономич. преимущества способов получения C_2H_2 из углеводородов по сравнению со способом его получения через CaC_2. В. Кельцев

24269. Основные вопросы использования сжиженного метана в тракторах и автомашинах. Павлович (Деякі питання використання зрідженого метану в тракторах та автомашинах. Павлович М. В.), Наук. праці Київськ. сільськогосподар. ін-ту, 1954, вып. 7, 148—151 (укр.)

24270. Интенсификация процесса производства газовой печной сажи. Зельберг Г. М., Газ. пром-сть, 1956, № 8, 26—29

Проведены опытные работы на Ижемских сажевых з-дах с целью интенсификации процесса произ-ва. Показано, что с повышением т-ры р-ции сажеобразования как и с увеличением расхода газа при сохранении постоянной т-ры увеличивается дисперсность сажи и уменьшается ее выход. Испытание трех типов реакторов с объемом реакционной камеры ($м^3$): (1) 21,0, (2) 7,0 и (3) 2,7 и с диаметром развитой поверхности до диффузора 860 *мм* показало, что на (1) эффективно получать грубодисперсные печные сажи с уд. поверхностью 15—20 $м^2/г$ при выходе 160 $г/нм^3$ и производительности 200 *кг/час* на реактор, превосходящие по свойствам ламповые и термич. сажи; на (2) получается сажа с уд. поверхностью 28—35 $м^2/г$ с выходом до 107 $г/нм^3$ при производительности 104 *кг/час* на реактор; на (3) удобно получать дисперсную печную сажу с уд. поверхностью 40 $м^2/г$ при выходе 85 $г/нм^3$ и производительности 60 *кг/час* на реактор. Для увеличения производительности выгоднее идти по пути увеличения кол-ва реакторов, а не их объема. И. Рафалькес

24271. К вопросу использования отечественных активированных углей при извлечении бензина из попутных газов. Алиев С. М., Азәрб. сәнае инст. әсәрләри, Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1956, № 12, 74—80 (рез. азерб.)

Определялась адсорбционная способность отечественных промышленных углей по парам авиабензина путем поглощения последних из бензино-воздушных смесей. Установлено, что лучшими адсорбентами с точки зрения активности являются угли марок КР и Е. По данным автора, при десорбции водяным паром (конечная т-ра десорбции 250°) из угля десорбируется только 92,0—96,5% уловленных бензиновых углеводородов, причем легче всего десорбция протекает на углях КР, АР-3 и Е. Предложен аппарат для проведения быстрой сравнительной оценки адсорбционной способности углей. Н. Кельцев

24272. Требования действующего французского моторного парка к октановому числу топлив. Кермаррек (Le nombre d'octane exigé par les véhicules français actuels. Kermarrec F.-J.), J. Soc. ingrs automob., 1956, **29**, № 5, 197—203, discuss. 203 (франц.)

Дана характеристика значения октанового числа (ОЧ), а также зависимости работы двигателя от природы топлива и пр. Рассмотрены и сопоставлены различные методы определения ОЧ. На основе испытаний ~200 машин разработаны требования к ОЧ топлив для моторного парка. З. Векслер

24273. Исследования по летучести карбюраторных топлив. Дюрье (Quelques etudes nouvelles sur la volatilité des carburants. Durier Yves), J. Soc. ingrs automob., 1956, **29**, № 4, 149—155 (франц.)

Показано, что летучесть моторных топлив столь же важная характеристика, как и октановое число. Наряду с методами определения летучести разгонкой по ASTM, упругостью паров по Рейду, приведены другие параметры, определяющие поведение топлива в двигателе. Дан анализ значений отдельных температур-

ных интервалов (35—80°, 80—120°, 120—200°) на кривой разгонки, характеризующих моторные свойства топлив. Показана зависимость холодного запуска двигателя от содержания легких фракций в топливе, и кратко рассмотрены результаты соответствующих испытаний во Франции, на основании которых выявлен нижний предел летучести для запуска при —10 —15° (упругость паров 400 *мм* рт. ст., 10% отгоняется до 70°, 50% до 125°). Рассмотрен также вопрос верхнего предела летучести для зимнего периода в условиях возможности помутнения и образования кристаллов льда и для летнего периода в условиях, способствующих образованию газовых пробок. Показано влияние хвостовых фракций на расход топлива, кол-во отложений и накопление их в масле, а также влияние средних фракций на приемистость двигателя. З. Векслер

24274. **Фракционный состав, октановое и цетановое числа моторных топлив. Генов** (Фракционен състав, октаново и цетаново число на моторните горива. Генов Георги), Машинизирано земеделие, 1956, 7, № 1, 30—31 (болг.)

24275. **Влияние группового состава дизельного топлива на направление окисления. Сергиенко С. Р., Галич П. Н.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 10, 1568—1580

Исследован процесс окисления дизельного топлива и основных групп углеводородов, входящих в его состав. Эксперимент проведен на топливе БЗ (ГОСТ 4749—49), имевшим средний мол. в. 211, d_4^{20} 0,8484, нулевую кислотность и практич. нулевую непредельность; групповой углеводородный состав: циклопарафиновые углеводороды 16,2%, ароматич. 27,8% и парафиновые 54,5%. Из образца, обессмоленного методом адсорбционной хроматографии на силикагеле выделено: *н*-парафиновых (I) 12,4%, циклопарафино-*изо*-парафиновых (II) 62,1%, ароматич. углеводородов (III) 20,7%. Приведены результаты окисления I, II и III, а также неразделенного образца дизельного топлива в двух параллельных реакторах. Установлено, что при окислении углеводородных смесей, так же как и при окислении индивидуальных углеводородов, образованию кислых и нейтр. кислородсодержащих в-в предшествует накопление перекисных соединений, особенно интенсивное в первые часы окисления для II — через 2 часа, для I — через 9 час. Процесс смолообразования становится заметным уже через 50 час. при окислении II и через 75 час. при окислении I. Началу смолообразования предшествует накопление в продуктах окисления кислых и омыляемых соединений, образующихся при распаде перекисей. III и неразделенное топливо, содержащее 28% III окисляются незначительно и лишь в начальной стадии процесса. Предполагается, что тормозящее влияние на процесс окисления дизельного топлива оказывают не III, а продукты распада перекисных соединений, образующихся при окислении III — напр. фенолы. И. Руденская

24276. **Требования к топливу для быстроходных дизелей. Барретт, Фристон** (Fuel requirements of the small high-speed diesel engine. Barrett G. M., Freeston H. G.), Gas and Oil Power, 1956, 51, № 610, 33—36 (англ.)

Для испытаний на дизелях с объемом цилиндра до 1 *л* и максим. числом оборотов > 2400 в мин. были взяты 5 образцов топлив различного уд. веса (0,760—0,860), различного фракционного состава (топливо А с т-рами начала кипения 200°, конца кипения 368°, топливо Б соответственно с 195 и 355°, топливо В с 243 и 347°, топливо Г с 80 и 230°, топливо D с 126 и 195°), с различными цетановыми характеристиками (40—70). Испытания проводились как на двигателе с непосредственным впрыском, так и на двигателе с форкамерой. Исследовалось влияние физ.-хим. характеристик топлив на мощность и экономичность двигателей, а также на легкость их запуска на холоду. В результате авторами предлагаются технич. характеристики «идеального» топлива. И. Рожков

24277. **Присадки к жидкому топливу для индивидуального потребления. Сили** (Fuel oil additives to suit the individual user. Seely Nigel), Fuel Efficiency, 1956, 4, № 39, 686—687 (англ.)

Краткие сведения о свойствах присадок, их подбору и применению. А. Р.

24278. **Антиокислительные свойства некоторых производных 6-оксихромана и 5-оксикумарана. Глейм, Ченисек** (The antioxidant properties of some 6-hydroxychromans and 5-hydroxycoumarans. Gleim William K. T., Chenicek Joseph A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc, 1956, 33, № 7, 322—324 (англ.)

Приведены данные об антиокислительных свойствах некоторых производных 6-оксихромана и 5-гидрокумарана, которые при добавлении в незначительных кол-вах к бензинам или жирам препятствуют окислению при их длительном хранении. Добавка 0,003% антиокислителей к бензину повышает индукционный период со 100 мин. до следующих значений (в мин.): 2,2-диметил-6-оксихроман 160; 2,2-диметил-7-бутил-6-оксихроман 275; 2,2-диметил-5-оксикумаран 190; 2,2-диметил-6-бутил-5-оксикумаран 290. Приводятся соображения авторов о механизме действия антиокислителей на основе теории радикалов. Г. Морозов

24279. **Стабилизация крекинг-бензинов антиокислителями. Селезнев А. К.**, Химия и технол. топлива, 1956, № 6, 37—38

Показана эффективность параоксидифениламина (I), паратолилпарааминофенола (II) и древесносмольного антиокислителя (III) в качестве присадок для стабилизации крекинг-бензинов. Добавка 0,005—0,01% I снижает смолообразование крекинг-бензина при его хранении в течение 20 месяцев аналогично 0,005—0,01% II или 0,065% III. На индукционный период крекинг-бензина I оказывает бо́льшее влияние, чем III. А. Виппер

24280. **Исследование механизма действия тетраэтилсвинца. Рифкин** (New research on antiknock action. Rifkin Ellis B.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 4, 132—133 (англ.)

Приведены результаты исследования кинетики разложения тетраэтилсвинца (ТЭС) в камере сгорания двигателя. В качестве топлива были использованы изооктан и его смеси с *н*-гептаном, а также диизобутилен. Производился анализ проб газов, отобранных в разное время из камеры сгорания посредством газоотборочного клапана спец. конструкции через каждые 5° угла поворота кривошипа в интервале от 25° перед верхней мертвой точкой (ВМТ) и до 20° после ВМТ, после чего в каждой пробе определялось содержание неразложившегося ТЭС. Установлено, что практически весь ТЭС разлагается прежде, чем происходит сгорание смеси. Скорость разложения ТЭС в двигателе в значительной степени зависит от состава используемого топлива, от степени сжатия и максим. т-ры рабочего цикла. Г. Морозов

24281. **Присадки, улучшающие качество остаточных жидких топлив. Томпсон** (Additives perk up residual fuels. Thompson Harris), Plant Engng, 1956, 10, № 9, 105—107 (англ.)

Указаны затруднения, наблюдаемые при применении остаточных топлив и способ устранения этих затруднений введением присадок. Описан прибор для исследования эффективности присадок, понижающих т-ру сгорания сажи, принцип работы которого состоит в том, что алюминиевую фольгу покрывают сажей, на нее разбрызгивают жидкое топливо с присадкой, после чего устанавливают т-ру сгорания сажи. А. Равикович

24282. Противоизносные свойства различных групп углеводородов, выделенных из масел. Климов К. И., Кичкин Г. И., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1955, № 6, 7—13

На четырехшариковой машине трения конструкции В. П. Павлова проводились исследования противоизносных свойств фракций нафтеновых (НУ) и ароматич. углеводородов (АУ), выделенных хроматографически из концентрата сураханской отборной нефти, из масла МС-20 — грозненского и из эмбенского мазута. Показано, что противоизносные свойства НУ различного происхождения, но близкие по вязкости, практически одинаковы и несколько хуже по сравнению с исходными маслами; НУ различаются по скорости износа V_0, но это различие обусловливается неодинаковым значением вязкости отдельных фракций. Противоизносные свойства АУ лучше, чем у исходных масел, при этом они улучшаются по мере возрастания числа ароматич. колец в молекуле, а именно возрастает критич. нагрузка $P_{кр}$ и уменьшается V_0. АУ, выделенные из различных масел, отличаются друг от друга по противоизносным свойствам: для АУ масла МС-20 по мере возрастания среднего числа ароматич. колец резко увеличивается $P_{кр}$ и уменьшается V_0, а угловой коэфф. скорости износа K остается практически постоянным, а для АУ из сураханского концентрата K резко падает с увеличением числа колец в молекуле. Это различие объясняется кол-вом и характером S-соединений, содержащихся в АУ. Противоизносные свойства АУ сураханского концентрата и эмбенского мазута лучше, чем у АУ с соответствующим кол-вом колец, выделенных из грозненского МС-20. Б. Энглин

24283. Турбинные масла, смазки и другие нефтяные продукты. Степек (Oleje turbinowe, smary i inne produkty naftowe. Stepek Z.), Przegl. elektrotechn., 1955, **31**, № 10—11, 622—629 **(польск.)**

Рассмотрены свойства турбинных масел отечественного произ-ва с указанием на предпочтительность их получения из парафинистых нефтей, с улучшением процесса очистки; дана оценка присадок к этим маслам и методов анализа масел с присадками, а также отмечены задачи в области улучшения качества турбинных масел и методов их анализа. Кратко освещены вопросы произ-ва и контроля качества некоторых спец. сортов бензинов и смазочных материалов для подшипников. К. З.

24284. Исследование процесса испаряемости тяжелых цилиндровых масел. Пискунова А. И., Химия и технол. топлива, 1956, № 4, 50—55

Приводится описание лабор. метода исследования испаряемости тяжелых цилиндровых масел, основанного на отгонке фракций масла с помощью перегретого до 250—450° водяного пара в течение 90 мин. Для оценки части масла, эффективно используемой в эксплуатации, предложен показатель «средняя рабочая фракция», который определяется как высота прямоугольника с основанием $T = 90$ мин., и площадью равной площади, образованной кривой испаряемости в интервале времени 90 мин. Предложенный показатель позволяет определять расход масла и предсказывать для каждого масла максим. т-ру перегретого пара, при которой оно обеспечивает нормальную работу цилиндра паровой машины. С помощью разработанного метода получены кривые испаряемости различных образцов тяжелых цилиндровых масел и узких фракций цилиндрового масла 6, полученных вакуумной разгонкой, причем показано, что значительная часть тяжелых цилиндровых масел при эксплуатации в работе не участвует, вследствие испарения при т-рах более низких, чем имеющие место в цилиндре паровой машины. Предлагается путем отгона 25—30% легких фракций от цилиндрового масла 6 снизить расход масла на 20—25%. Б. Энглин

24285. Работа подшипников в условиях высокой температуры при отсутствии жидкостной смазки. Сорем, Каттанео (High-temperature bearing operation in the absence of liquid lubricants. Sorem S. S., Cattaneo A. G.), Lubricat. Engng, 1956, **12**, № 4, 258—260 (англ.)

Изучались роль и значение жидкостной смазки для высокотемпературных антифрикционных подшипников (П) и выяснялась возможность применения агентов, практически не чувствительных к высоким т-рам. Опытами, проводившимися с однорядными глубокожелобковыми шариковыми П со стальными обоймами, при скорости 10 000 об/мин при 315° и радиальной нагрузке в 13,6 *кг*, при отсутствии жидкостной смазки, было установлено, что основными причинами износа П является разрушение их окислами металлов, образующимися при высокой т-ре. Применением восстановительной среды можно избегнуть окисления П и довести это разрушение до минимума; соответствующей средой является смесь воздуха и углеводородных паров, причем в отсутствие окислительной среды долговечность П лимитируется лишь степенью износа обойм. С целью повышения сопротивляемости обойм износу их покрывают пленкой соответствующего элемента, напр. серы, для чего применяют обработку осерненным маслом в течение 4 час. при 205°, или же вводят соответствующий реагент в восстановительную среду. Наиболее благоприятное действие оказывает применение сочетания того и другого способа; в этом случае после 60 час. работы при скорости 10 000 об/мин. и т-ре 315° заметного износа поверхностей шариков и обойм не наблюдалось. З. Векслер

24286. Турбинные масла. Либль (Tubinove oleje. Liebl X.), Chem. průmysl, 1955, 5, № 11, 482—483 (чеш.)

Рассмотрены основные эксплуатационные факторы, влияющие на качество турбинного масла (т-ра, влажность, кислород воздуха, металл подшипников, электрич. ток), и возможности учета этих факторов технич. требованиями при выработке турбинных масел. К. З.

24287. Новое дизельное масло ГОСТ 5304-54. Соловьева М., Машинотракт. станция, 1956, № 8, 45

С 1955 г. на снабжение МТС поступает новое дизельное масло двух марок: зимнее (Дп-8) и летнее (Дп-14) по ГОСТ 5304-54. На этом масле, содержащем многофункциональную присадку ЦИАТИМ-339, отмечена хорошая работа дизелей, причем износ деталей меньше, чем при использовании масел, применявшихся ранее; это относится за счет действия присадки, препятствующей слипанию частиц, образующихся в масле отложений, в результате чего выпадение их в осадок и засорение ими масляной системы двигателя не наблюдаются. Образующиеся при работе на новом масле углистые частицы имеют почти коллоидальные размеры, вследствие чего не оседают на фильтрах тонкой очистки и в основном остаются в масле, придавая ему темную окраску. Н. Щеголев

24288. Синтетические масла как сырье для производства смазочных масел и смазок. Родзаевская В. Д., Билик Н. П., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1956, № 4, 11—13

Исследованы образцы эфиров с целью использования в качестве масел для новых типов холодильных машин и компонентов уплотнительной смазки. Лучшим оказался диоктилфталат (I), отличающийся более высокой вязкостью. Противоизносные свойства I выше, чем у товарного холодильного масла и нигрола, а добавка к I 0,1% дифениламина повышает его

антиокислительные свойства. Физ.-хим. свойства I с 0,1% дифениламина по т-ре застывания и растворимости в фреоне значительно превосходят холодильное масло. Загущением дибутилфталата 8—12% этилцеллюлозы получены прозрачные смазки с хорошими пластичностью и вакуумной характеристикой, аналогичной смазке «Рамзая», и высокой предохранительной способностью, напр. ЭЦД-12; применение ее в течение трех лет на з-де «Физприбор» дало положительные результаты. Р. Ошер

24289. Присадки к смазочным маслам. Бонер (Addition agents for lubricants. Boner C. J.), Petrol. Engr, 1956, **28**, № 9, C17, C18, C22 (англ.)

Рассмотрены присадки, добавляемые для улучшения индекса вязкости, т-ры застывания, маслянистости, прочности пленки и др. Библ. 20 назв. И. Богданов

24290. Исследование по методу радиоактивных индикаторов механизма действия тиофосфорорганических присадок к маслам. Виноградов Г. В., Кусаков М. М., Санин П. И., Заславский Ю. С., Разумовская Э. А., Ульянова А. В., Рябова Д. В., Химия и технол. топлива, 1956, № 6, 14—20

На примере взаимодействия трибутилтритиофосфита $(C_4H_9S)_3P$ со сталью и медью установлена специфика действия тиофосфорорганич. соединений, как противоизносных добавок, и впервые показаны функции, выполняемые при этом P и S. В работе использовались два препарата трибутилтритиофосфита, из которых один содержал изотоп S (S^{35}), другой — P (P^{32}). По величине интенсивности излучения установлено, что до ~ 160° на стали пленки фосфида Fe образуются предпочтительнее чем пленки сульфида Fe; при более высоких т-рах начинает сказываться действие S. Высказано предположение, что при не очень тяжелых режимах трения, в отсутствие заедания и резких подъемов т-р, на поверхности стали сказывается преимущественно влияние P; в условиях же заедания поверхностей трения (очень высокие т-ры в микрозонах контакта) проявляется влияние S. Отмечается, что природа металла (сталь, медь) существенно сказывается на взаимодействии его с присадкой. Н. Щеголев

24291. Механическая деструкция полиизобутилена в растворе минерального масла. Каверина Н. И., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 9, 1450—1452

Изучалась механич. деструкция (МД) трех образцов полиизобутилена с мол. вес. 15 000—30 000 в р-ре минер. масел; МД проводилась в ротационном приборе Климова, представляющем систему двух коаксиальных цилиндров, из которых средний вращается со скоростью 1500 об/мин., градиент скорости 4000 сек.$^{-1}$, т-ра в опытах 0—90°. Выводы о характере МД делались на основании изменения вязкости 5%-ных р-ров полимера в турбинном масле «Л». Показано, что МД усиливается с ростом мол. веса полимера и со снижением т-ры опыта. МД наиболее резко проявляется в первые 30 мин. с последующей стабилизацией и поскольку ранее было установлено, что термич. деструкция полиизобутилена с мол. вес. до 30 000 при т-рах до 100° практически не имеет места, сделан вывод, что МД при этих т-рах обусловлена исключительно механич. свойствами системы. Эксперим. подтверждено, что степень МД зависит только от вязкости загущенного масла, а природа его основы не оказывает влияния. В условиях рабочих т-р в двигателях внутреннего сгорания вязкость масла достаточно низка, поэтому МД полиизобутилена с указанным мол. вес. либо вовсе не имеет места, либо размеры ее сравнительно малы. Н. Щеголев

24292. Фосфорорганические противоизносные присадки к маслам. Виноградов Г. В., Безбородько М. Д., Морозова О. Е., Санин П. И., Ульянова А. В., Химия и технология топлива, 1956, № 5, 47—59

Изучены на 4-шариковой машине трения противоизносные свойства различных тиофосфорорганич. присадок к смазочным маслам [нафтено-парафиновым фракциям МС-20 (грозненского) и СУ (из балаханской нефти)] при трении стали о сталь. Из числа фосфатов, тиофосфатов, фосфитов и тиофосфитов в качестве присадок к маслам, при оптимальном содержании 3%, испытаны следующие соединения, содержащие в качестве, радикала *н*-бутил: трибутилфосфит, -фосфат,-дитиофосфит,-тритиофосфит,-тиофосфат, дитиофосфат,-тритиофосфат,-тетратиофосфат, а также дибензилсульфид и др. Впервые разграничено функциональное действие P, обеспечивающего высокие нагрузки заедания, и сульфидной и дисульфидной S, дающей хорошую приработку на маслах с входящими в их состав фосфортиоорганич. присадками. Е. К.

24293. Масла, применяемые при обработке металлов. Ленерт (Oleje do obróbki metali. Lenert Wiktor), Nafta (Polska), 1956, **12**, № 2, 52—53 (польск.)

Даны общие сведения о применяемых при механич. обработке металлов маслах и эмульсиях, технич. требованиях к ним, условиях применения их в различных случаях практики, методе определения содержания масла в эмульсии, а также практич. указания по их применению. К. З.

24294. Значение лабораторных методов испытаний. Тейлор (The significance of laboratory tests. Taylor F. P.), Petroleum, 1956, **19**, № 7, 241—243, 250 (англ.)

Рассмотрена эволюция лабор. методов испытания нефтепродуктов и перспективы их дальнейшего развития. Показано различие между старыми, эмпирич., и современными методами анализа нефтепродуктов. Отмечена ненадежность метода разгонки по Энглеру для построения кривых для теоретич. расчетов. Показаны преимущества определения вязкости в U-образных трубках по сравнению с определениями в аппаратах Сейболта и Редвуда. Автоматизация контроля произ-ва широко внедряется на з-дах, что должно коренным образом изменить функции лаборатории нефтеперерабатывающих з-дов и обусловить развитие методов испытаний на принципах теоретич. физики. Подчеркнуто, что при широком применении на произ-ве автоматич. контроля деятельность лабораторий сведется к проверке аппаратуры, испытанию готовой продукции, проведению нестандартных анализов и необходимых исследовательских работ. З. Векслер

24295. Определение низшей теплотворности топлив по их физико-химическим свойствам. Лаврентьев В. И., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1956, № 4, 16—21

Для 100 образцов топлив типа Т-1, Т-2 и Т-4 и 20 образцов индивидуальных углеводородов и их смесей приводятся значения низшей теплотворности (НТ), подсчитанные по ф-лам Крагое ($Q_н = 11088 + 757d - 2100\,d^2$), Ротберга (зависимость НТ от произведения анилиновой точки на уд. вес) и двум ф-лам, предложенным автором: $Q_н = 18600 - 5730 \cdot n^{20}D$ и $Q_н = 7{,}5\ T_A - 2865 \cdot n^{20}D + 14080$, где T_A — анилиновая точка, в сравнении с результатами определения НТ по ГОСТ 5080—49. Показано, что приведенные ф-лы не могут быть применены во всех случаях определения НТ, но их можно использовать для определенного вида нефтепродуктов и нефтяных топлив, вырабатываемых аналогичными процессами из сырья приблизительно одинакового хим. состава. Наилучшей ф-лой для топлив с большим содержанием ароматич. углеводородов (> 30%) является предложенная автором ф-ла, связывающая $n^{20}D$ и T_A. Б. Энглин

24296. Определение содержания антиокислителей аминофенольного типа в бензинах. Рожков И. В., Рогачева Т. П., Химия и технол. топлива, 1956, № 6, 34—37

Рекомендуется способ определения содержания антиокислителя аминофенольного типа параоксидифениламина (I) в этилированных бензинах после их стабилизации, позволяющий контролировать правильность дозировки антиокислителя на нефтеперерабатывающих з-дах. Определение состоит в извлечении I из бензина 0,1 н. HCl, добавлении к вытяжкам 30%-ной H_2O_2 для превращения I в окрашенные соединения, колориметрировании этих окрашенных р-ров, с последующим расчетом содержания I в бензине. Эталонные р-ры готовят из бензина той же партии, не содержащего I. Способ применим к бензинам с содержанием I от 0,002 до 0,005 вес.%, он утвержден в качестве ГОСТ 7423—55. Н. Щеголев

24297. Новый прибор для определения химической стабильности этилированных авиационных бензинов. Потехин Б. А., Мининзон Г. М., Рожков И. В., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1956, № 5, 20—22

Прибор представляет собой цилиндрич. воздушный термостат с электрообогревом, внутрь которого в съемной кассете вставляются 4 герметич. закрывающиеся колбы емк. 140 *мл*, выдерживающие внутреннее давление > 10 *кг/см²*. Прибор может быть применен также для контроля хим. стабильности этиловой жидкости, топлив для турбокомпрессорных воздушнореактивных двигателей и автобензинов, содержащих компоненты термич. крекинга. Б. Энглин

24298. Определение содержания свинца в этилированном бензине и в отложениях на свечах авиационных двигателей колориметрическим методом с применением дифенилтиокарбазонов. Радокович, Максимович (Odredjivanje olova u etiliziranim benzinima i talozima avio-svećica kolorimetriskom metodom pomoću ditizona. Radaković Ilinka, Maksimović Radoslav), Tehnika, 1956, **11**, № 4, 573—576 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Рассмотрены различные методы определения содержания Pb в бензинах: разложением тетраэтилсвинца, экстрагированием HCl, йодом, с применением рентгеновских лучей, полярографич. и др. Детально описан колориметрич. метод с применением дитизонов (дифенилтиокарбазонов). Приведены результаты, полученные авторами по этому методу, который рекомендован для анализов югославских этилированных бензинов, а также для определения Pb в отложениях на свечах авиационных двигателей. Библ. 26 назв. И. Руденская

24299. Об образовании окиси углерода при дегазации керна и шлама при различных температурах. Левит А. М., Тр. Всес. н.-и. геол.-развед. нефт. ин-та, 1956, № 7, 245—250

Исследовались, на примере светло-серой глины из Кудиновского карьера (Московская обл.), темно-серой глины (Абхазия) и ожелезненной Кубанской глины, условия образования окиси углерода (I) при дегазации различных образцов керна и шлама. Показано, что I и тяжелые углеводороды образуются вследствие разложения органич. в-в при нагревании породы даже при т-ре обычной дегазации керна и шлама (100—107°), причем в основном, образуется I. Это следует учитывать при изучении газосодержания керна и шлама, так как в принятой методике анализа газов I ошибочно принимается за углеводородные газы, генетич. связанные с нефтяной залежью. Н. Щеголев

24300. Непрерывный отбор проб для анализов в процессах нефтепереработки и нефтехимического синтеза. 1. Порядок отбора проб, устойчивых в процессе анализа. Спраклен. 2. Включение в систему приборов для отбора и анализа проб. Томас, Мартин. 3. Системы для отбора и анализа проб должны быть совершенными. Барр (Continuous analysis sampling in petroleum and petrochemical processing. 1. Objective a measurable and representative sample. Spracklen S. B. 2. Now analyzer fits into the system. Thomas B. W., Martin R. L. 3. Petrochemical systems must be tailor made. Barr Frank L.), Oil and Gas J., 1953, **52**, № 31, 94—96, 96—98, 98—100 (англ.)

В 1-й части обсужден правильный выбор места взятия проб, установки фильтров для удаления твердых примесей и поглотителей для газов, влияние т-ры при отборе образца. Во 2-й части описаны две непрерывные системы отбора проб из жидкофазного потока, находящегося под высоким давлением. В 3-й части показан монтаж трех типов систем отбора проб для анализа в нефтехимич. произ-ве. З. Векслер

24301 К. Промышленность нефтепереработки. Росси (L'industria del petrolio e derivati. Rossi Carlo. Genova, Ed. Fabiobooks, 1954, 129 p., ill., 800 L.) (итал.)

24302 К. Технология переработки нефти и сланцев. (4-й Международный нефт. конгресс. т. 4). М., Гостоптехиздат, 1956, 527 стр., илл., 35 р. 15 к.

24303 К. Метод определения потенциальной коррозионности масел. Рамайя К. С., Сильс Р. Х., Бен-Якир Р. Д., Гос. союз. н.-и. автомоб. и автомотор. ин-т, вып. 80, М., Машгиз, 1956, 51 стр., илл. 1 р. 75 к.

24304 Д. Зависимость между упругостью паров и температурой для смесей нефтяных углеводородов при вакуумной дистилляции. Нокаи (Vapor pressure-temperature correlation for petroleum hydrocarbon mixtures in vacuum distillation. Nokay Remzi. Doct. diss., Northwestern Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1812—1813 (англ.)

24305 П. Процесс каталитического крекинга углеводородных фракций (Process for the catalytic cracking of hydrocarbon oils) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 718578, 17.11.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 4, 63 (англ.)]

Углеводородные фракции подвергают крекингу при пропускании циклично через реактор, отпарную секцию и регенератор, представляющие собой отдельные камеры, в каждой из которых поддерживают катализатор в псевдоожиженном состоянии. Газы и пары отпарной секции соединяются с газами и парами реакционной зоны; давление в газовой фазе над слоем катализатора в отпарной секции поддерживается постоянным и регулируется контрольным вентилем, установленным на линии, соединяющей газовую фазу в отпарной секции с газовой фазой над слоем катализатора в реакторе. З. Векслер

24306 П. Конверсия углеводородов (Hydrocarbon conversion) [Universal Oil Products Co.]. Австрал. пат. 165846, 17.11.55

В процессе каталитич. превращения бензиновых углеводородов смесь H_2 и сырья, содержащего парафиновые и нафтеновые углеводороды, контактируют в реакционной зоне с катализатором, содержащим Al_2O_3, связанный галоген и Pt или Pd при повышенных т-ре и давлении, причем происходит гидрокрекинг парафиновых и дегидрогенизация нафтеновых углеводородов. Во время конверсии в реакционную зону вводят галоидное соединение, для того чтобы повысить активность катализатора гидрокрекинга. И. Богданов

24307 П. Непрерывный способ и аппарат для переработки углеводородов в паровой фазе. Дегнен, Джонсон (Kontinuierliches Verfahren und Vorrichtung zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in der Dampfphase. Degnen William Joseph, Johnson William Benedict) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. ФРГ 927818, 16.05.55

При крекинге углеводородов в паровой фазе в присутствии псевдоожиженного катализатора (К) с его регенерацией в отдельной зоне, отработанный К выводят снизу реакционной зоны по вертикальной трубе и в плотной фазе подают в зону регенерации; в то же время регенерированный К по второй вертикальной трубе транспортируют с помощью нагнетаемых углеводородов наверх в плотный слой К реакционной зоны. Эти углеводороды могут быть частично в жидкой фазе, но при соприкосновении с горячим К во второй вертикальной трубе полностью или частично испаряются. Предложен аппарат для осуществления этого способа, состоящий из двух раздельных рабочих зон, размещенных внутри корпуса аппарата друг над другом. Для непрерывной циркуляции К зоны соединены переточными вертикальными трубами, аппарат оборудован газораспределительными устройствами, циклонными сепараторами и вентилями. Дан его эскиз. Н. Кельцев

24308 П. Процесс двухступенчатого деструктивного гидрирования для получения бензина из углеводородных дистиллатов. Эттингер, Нонненмахер, Фюнер, Рейц (Two stage destructive hydrogenation process for the production of gasoline from hydrocarbon oils. Oettinger Willi, Nonnenmacher Helmut, Fuener Wilhelm von, Reitz Ortwin) [Badische Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. США 2706705, 19.04.55

Смесь нефтяных и сланцевых дистиллатов в жидкой фазе вместе с 1—10 *м*^{3} H_2 на 1 *кг* сырья в час пропускают через 1-ую реакционную зону при 450—550°, под давл. 200—800 *ат* со скоростью 0,5—2,5 *кг* на 1 *л* реакционного пространства в час. При этом т-ру и производительность регулируют так, чтобы образовалось > 30% среднего дистиллата, кипящего при 180—350°. Результативный продукт, содержащий бензин, средний и тяжелый дистиллат, пропускают (без возвращения его в 1-ую реакционную зону) через 2-ую реакционную зону, вместе с 1—5 *м*^{3} H_2 на 1 *кг* сырья в час при 400—550°, под давл. 200—800 *ат* со скоростью 0,3—1,5 *кг* на 1 *л* катализатора в час. Носителем катализатора служит природный, активированный к-той материал, содержащий SiO_2 кислые синтетич. силикаты или активированную Al_2O_3. Катализатор содержит небольшое кол-во соединений металла из группы Mo или W. Во 2-й зоне р-цию проводят в газовой фазе. З. Векслер

24309 П. Крекинг нефтяного сырья (Cracking crude petroleum oil) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 733636, 13.07.55

Крекинг нефтяного сырья (НС) проводят в две стадии с ректификацией полученных продуктов. НС поступающее на крекинг, разделяют на два потока, причем 55—90% поступает в подогреватель, а остальную часть направляют в нижнюю часть ректификационной колонны. Подогретое до 260—288° НС смешивают с регенерированным малоактивным катализатором (К) (размер частиц 50—100 μ) с т-рой 566—621°. В качестве К можно применять активированную глину (5—30 *кг* на 1 *кг* НС). Полученная смесь, имеющая т-ру 454—593°, поступает в реактор (отношение длины к диаметру 8 : 1—12 : 1) с линейной скоростью 0,30—3,05 *м/сек* и продолжительностью контакта 1—25 сек. К регенерируют при 566—621°. К регенерированному К добавляют свежий К в кол-ве 0,06—0,03 *кг* на 100 *л* НС. Продукты крекинга ректифицируют (т-ра в нижней секции колонны равна 371—427°). Основным продуктом крекинга является газойль. На второй стадии крекинга газойль смешивают с высокоактивным К (размер частиц 50—100 μ) с т-рой 566—621°, который берется в таком кол-ве (5—25 *кг* на 1 *кг* НС), чтобы т-ра смеси, поступающей в реактор, была 482—538°. В качестве К можно применять синтетич. гель $SiO_2 — Al_2O_3$, содержащий 10—20% Al_2O_3. К регенерируют; продукты крекинга ректифицируют. На обеих стадиях крекинг проводят с К в псевдоожиженном слое. В варианте процесса К со II стадии может поступать на I стадию крекинга. Если испаряемость полученного бензина низка, можно отделить небольшую часть тяжелого бензина и ввести в реактор для крекинга и получения более низкокипящего продукта. При крекинге нижекипящего НС т-ру на обеих стадиях процесса можно поддерживать 440—496°. М. Энглин

24310 П. Способ приготовления катализаторов гидроформинга. Билисоли, Хантер, Полак, Сегьюра (Method of preparing hydroforming catalysts. Bilisoly Julius P., Hunter Edward A., Polack Joseph A., Segura Marnell A.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2732349, 24.01.56

Способ приготовления катализаторов, которые содержат Pt или Pd на Al_2O_3, состоит в следующем: через частицы тонкоизмельченного Al_2O_3 пропускают инертный газ для получения плотного псевдоожиженного слоя, через который при 15—593° пропускают HF вместе с инертным газом для введения в носитель 0,2—10% иона F. Затем обрабатывают F-содержащий носитель р-ром Pt-хлористоводородной к-ты, NH_4-хлороплатината или хлористого Pd и H_2S для введения в Al_2O_3 0,01—5% каталитич. действующего металла, высушивают и прокаливают приготовленный катализатор. Обработка H_2S может быть произведена до, во время или после обработки р-ром соли металла. Пример: Активированную Al_2O_3 (400 *г*), предварительно измельченную в порошок, проходящий через сито 35 меш, высушивали при 132° и обрабатывали в псевдоожиженном состоянии при 482° смесью N_2 и безводн. HF (HF в смеси 4,4 об.%), при скорости смеси газов 15 *см/сек*, до введения в Al_2O_3 0,5% HF. Al_2O_3, содержащую HF, пропитывали в фарфоровой чашке 440 *мл* р-ра 53 *г* 10%-ного $H_2PCl_6 \cdot 6H_2O$, после чего в жидкую пасту пропускали H_2S при перемешивании стеклянной мешалкой и вручную шпателем в течение 1,5 час. Обработанную пасту высушивали в течение 16 час. при 121°, после чего из нее изготовляли бусы, которые прокаливали при 510° в течение 2 час. А. Равикович

24311 П. Процесс улучшения углеводородных фракций с целью получения бензинов, стойких к детонации (Process for improving hydrocarbon fractions for the production of knockstable gasolines) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 720388, 15.12.54

Для улучшения качества углеводородных фракций, кипящих в пределах 85—200°, предварительно нагретую смесь сырья и *н*-C_5H_{12}, содержащую 20—50 вес.% последнего, подвергают изомеризации и дегидрированию на Pt- или Pd-катализаторах при 400—525° и 10—60 *ат* в присутствии H_2. Катализаторами могут быть соединения Pt и Pd, нанесенные на SiO_2, $Al_2O_3 — SiO_2$ или Al_2O_3, содержащая галоид. Неизменившийся *н*-C_5H_{12} отделяют и возвращают в цикл. Продукт можно применять в качестве моторного топлива или как компонент в смеси с другими топливами. Пример: смесь 35% *н*-C_5H_{12} и 65% бензина с т. кип. 85—130°, содержащего нафтены C_7 и C_8 и 3%

ароматич. углеводородов в присутствии H_2 пропускают над Pt-катализатором при 430° и 30 *ат*. При разгонке продуктов р-ции выделяют *н*-C_5H_{12}, *изо*-C_5H_{12} и бензиновую фракцию, содержащую 55% ароматич. углеводородов. М. Энглин

24312 П. Коксование углеводородных масел. Мерфри (Coking of hydrocarbon oils. Murphree Eger V.), [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2717862, 13.09.55

Углеводородное сырье, кипящее выше газойля, в том числе тяжелые нефтяные остатки, пеки, битумы, смешивают с низкокипящими дистиллатами, напр. лигроином, с пределами кипения 121—232°, в кол-ве 50—100 об.%, считая на сырье, и хорошо измельченными твердыми частицами (напр., коксом) размером < 250 μ в кол-ве 140—280 *кг/м³* сырья. Эту смесь (С) подают в нагревательную зону, где в условиях жидкофазного термич. крекинга (т-ра 399—538°, давл. 70—210 *ати*, продолжительность 2—180 мин.) получают низкокипящие углеводороды и мелкораздробленный кокс. Эти продукты разделяют в зоне осаждения на слой осветленного масла (ОМ) и слой сгущенной взвеси (СВ). Осаждение проводят при т-ре ниже т-ры термич. крекинга, но при том же давлении. ОМ, частично или полностью, подвергают каталитич. крекингу, продукт которого разделяют на несколько фракций, в том числе лигроин с т. кип. 121—232°, часть которого может служить для получения С. СВ, целиком или частично, поступает в зону коксования (часть СВ можно примешивать к С), где процесс проходит в паровой фазе, в плотном псевдоожиженном слое пылевидного кокса, в результате чего получают легкие продукты коксования (ЛПК) и кокс. ЛПК, частично или полностью, могут поступать на каталитич. крекинг. Коксование в псевдоожиженном слое можно вести с добавкой пара при т-ре 427—510°. Получаемый кокс можно смешивать с сырьем, поступающим в процесс. А. Равикович

24313 П. Газофракционирующее устройство (Gas fractionating devices) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Австрал. пат. 201136, 29.03.56

Устройство состоит из газофракционировочной колонны, охлаждаемой газом. Отходящие из колонны пары конденсируются в газовом холодильнике, часть конденсата насосом подается в колонку в точке над выводом конденсата, а остаток сливается из холодильника. Распределение конденсата регулируется уровнем жидкости в испарителе колонны. И. Богданов

24314 П. Совместный процесс коксования и прокалки. Смит, Джаниг (Integrated coking and calcining process. Smith Brook I., Jahnig Charles E.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2734853, 4.02.56

Предлагается совмещенный процесс коксования жидких углеводородов и прокалки полученного нефтяного кокса; процесс осуществляется в 3-х отдельных зонах: зоне коксования (ЗК), зоне горения (ЗГ) и зоне прокалки (ЗП); во всех трех зонах частицы кокса (ЧК) могут находиться в псевдоожиженном состоянии. В ЗК вводится тяжелое углеводородное сырье, которое контактируется с поступающими сюда из ЗГ горячими ЧК и коксуется; образующиеся пары выводятся из ЗК, а углерод откладывается на ЧК. ЧК из ЗК поступают в ЗГ, где часть их сжигается; отсюда часть ЧК снова возвращается в ЗК в качестве теплоносителя, а другая часть ЧК без охлаждения направляется в ЗП, где они нагреваются до 1090—1650° за счет сжигания части ЧК кислородсодержащим газом. Выходящий из ЗП газ, содержащий СО, нагревает в дополнительной нагревательной зоне ЧК до т-ры 870—1090° и направляется в ЗГ для сжигания с дополнительным кол-вом O_2-содержащего газа. При использовании в качестве сырья тяжелых нефтяных остатков, т-ры поддерживаются в ЗК 450—650°, в ЗГ 540—760°. Время пребывания ЧК в ЗП может колебаться в пределах 0,5—2 часа. Дана схема установки. В. Кельцев

24315 П. Стабильные составы тяжелого жидкого топлива. Амброз, Брандес (Stable fuel oil compositions. Ambrose Henry A., Brandes Oliver L.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2697033, 14.12.54

Патентуется состав тяжелого жидкого топлива, стабильного против осадкообразования. К смеси прямогонного дистиллатного топлива и топлива каталитич. крекинга (соотношение от 9 : 1 до 1 : 9) добавляется в небольших кол-вах (⩽0,25 вес.% на смесь) присадка, состоящая из двух компонентов, каждого не менее 0,005 вес.% на топливную смесь. Компоненты присадки представляют собой: а) Zn-, Ba-, Ca- или Mg-соль диалкилдитиофосфорной к-ты, в которой алкильные группы содержат 4—12 атомов С и б) Ba- или Ca-соль маслорастворимых нефтяных сульфокислот. З. Саблина

24316 П. Состав для диспергирования нефтяных остатков (Composition suitable for the dispersion of petroleum sludges) [Snell, Inc.]. Англ. пат. 731249, 22.06.55

Гомогенный и, в основном, безводн. состав для диспергирования нефтяных остатков представляет собой р-р в каменноугольном среднем масле (уд. вес ∼ 1) двух поверхностноактивных в-в (ПАВ), из которых только одно маслорастворимо и гидрофильно, а второе — является органич. металлсодержащим в-вом. Пригодными гидрофильными ПАВ являются соли (напр., Na) нефтяных сульфокислот, продукты конденсации окиси алкилена или полигликоля с жирными к-тами (C_{10} — C_{22}), триэтаноламинолеат и продукт конденсации окиси этилена и диамилфенола. Пригодными негидрофильными ПАВ являются Pb-, Cu- или Zn-соли нафтеновой, олеиновой, пальмитиновой, абиетиновой к-т или жирных к-т таллового масла. Пример: каменноугольное среднее масло содержит Pb-нафтенат и Na-соль нефтяных сульфокислот или продукт конденсации олеиновой к-ты и триэтиленгликоля, или Cu-мыло к-т таллового масла и продукт конденсации диоктилфенола и окиси этилена. Состав может применяться для удаления грязи с поверхности дна резервуаров для нефтетоплива после или до удаления нефтетоплива. Состав в смеси с нефтетопливом при сгорании удаляет сажу из дымовых газов. А. Равикович

24317 П. Щелочная очистка нефтяных углеводородов (Alkali refining of petroleum hydrocarbons) [The British Petroleum Co., Ltd]. Австрал. пат. 166145, 15.12.55

Крекинг-бензин, полученный каталитич. крекингом парафинистых фракций, разделяют на легкий и тяжелый бензин. Из последнего р-ром едкой щелочи в отсутствие воздуха извлекают тиофенолы и крезолы. Окислением щел. экстракта O_2 переводят тиофенолы в дисульфиды, последние отделяют, а остатком, содержащим щел. р-р крезолов, в отсутствие воздуха извлекают меркаптаны из легкого бензина. Экстракт снова окисляют O_2, отделяют дисульфиды и из остатка выделяют крезолы обычным способом. И. Богданов

24318 П. Очистка тяжелых нефтяных топлив (Verfahren zur Beinigung schwerer Brennöle) [Gebrüder Sulzer, A.-G.]. Швейц. пат. 296672, 01.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 18, 12826 (англ.)]

Топливо, содержащее H_2O и твердые примеси, очищают выпариванием воды и центрифугированием го-

рячего топлива для отделения твердых примесей (NaCl и ржавчина). Пена, образующаяся при выпаривании, разрушается механич. перемешиванием. Выпаривание облегчается при распылении топлива.

И. Руденская

24319 П. **Применение хелатных агентов, для улучшения кислотной обработки углеводородного сырья.** Старк (Use of chelating agents to improve acid treatment of hydrocarbon streams. Stark Christopher P.). [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2723221, 8.11.55

Стабилизацию цвета углеводородного сырья производят обработкой его конц. H_2SO_4 при соотношении 1—50 объемн. ч. к-ты на 100 объемн. ч. сырья, и последующим контактированием его с 1—10 объемн. ч. водн. р-ра хелатного агента (с конц. 10—75 вес.%) на 100 объемн. ч. углеводородного сырья. Образовавшийся при обработке сырья H_2SO_4 водонерастворимый шлам после контактирования с хелатным агентом переходит в растворимое в воде состояние, после чего углеводородный слой отделяют от водн. р-ра. Хелатобразующие в-ва представляют собой поликарбоновую аминокислоту или ее щелочно-металлич. соль, напр. Na-соль этилендиамин-N,N'-тетрауксусной к-ты, пропилен 1,2-диамин-N,N'-тетрауксусную к-ту, Na-соль 1,3-диаминопропанол 2-N,N'-уксусную к-ту, гексаметилендиамин-N,N'-тетрауксусную к-ту. И. Руденская

24320 П. **Гидроформинг бензино-лигроиновых фракций** (Hydroforming of napthas) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 727150, 30.03.55

В процессе гидроформинга предварительно нагретого сырья в присутствии псевдоожиженого Pt или Pt-содержащего катализатора (К) и H_2 при 454—515° и 7—35 *ат* охлажденный К непрерывно выводят из зоны р-ции и подают в теплообменник, нагревают до 538° путем теплообмена с ожиженным слоем горячих инертных твердых частиц, и возвращают в зону р-ции. К может содержать 0,05—1% Pt или 0,5—3% Pd на Al_2O_3, а также 10—15% SiO_2 и 0,1—1% HF. В верхней части реактора, разделенного тарелкой на секции, имеется сетка, на которой расположен слой К, поддерживаемого в псевдоожиженном состоянии, газом, содержащим H_2. К из слоя спускается в одно из колен каждой из ряда V-образных трубок, размещенных ниже и находящихся в псевдоожиженном слое твердых частиц (измельченной породы, сланца или песка), нагреваемых газами из топки до 649—815°. Горячий К затем поднимается по другому колену трубки, куда также подается рециркулирующий H_2. К регенерируют H_2 или воздухом не чаще одного раза в неделю. См. также англ. пат. 711930 (РЖХим, 1956, 17040). М. Энглин

24321 П. **Гидроформинг с псевдоожиженным катализатором. Мак-Грат, Винсент** (Fluid hydroforming process. McGrath Henry G., Vincent Gregory Alan) [The M. W. Kellogg Co.]. Канад. пат. 512945, 17.05.55

Непрерывный процесс гидроочистки лигроина проводят в присутствии H_2-содержащих газов (образующихся в результате конверсии) и турбулентного плотного псевдоожиженного слоя катализатора (К). Частицы К, содержащего углистые отложения, выводят и регенерируют в отдельной зоне обжигом в присутствии O_2-содержащих газов, а затем возвращают в процесс. Усовершенствование заключается в снижении до минимума скорости замены К соблюдением следующих условий: поддержания т-ры слоя К 482—516°; подачи паров лигроина в слой К с объемно-весовой скоростью (ОВС) 0,1—2,0 (или 0,3—0,6) *кг* лигроина в час на 1 *кг* К; парц. давления H_2 в рециркулирующих газах на вводе от 5,3 (или 8,8) *кГ/см²* до давления, при котором начинается поглощение H_2 в р-ции; поддержания активности К добавлением регенерированного К при весовом отношении загрузок К: лигроин (КЛ) < 0,5 : 1 по весу (0,03—0,15 : 1) и применения такой ОВС в установленных пределах, чтобы КЛ находилось в установленных пределах и было достаточным для поддержания активности К и чтобы произведение ОВС и КЛ было < 0,15 (или 0,02—0,06). Скорость ввода рециркулирующих газов в слой К должна обеспечивать добавление 0,5—10,0 (или 1,5—5,0) молей H_2 на 1 моль лигроина. А. Равикович

24322 П. **Обессеривание нефтяных фракций при помощи получения аддуктов** (Process for the preparation of adducts of sulphur compounds and for the separation of sulphur compounds from hydrocarbons and from mixtures of sulphur compounds) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 723185, 2.02.55

Соединения 2-валентной серы удаляют из нефтяных углеводородов обработкой кислым реагентом (I) — гексафторфосфорной к-той или смесью HF и PF_5, при этом образуется аддукт с сернистыми соединениями (II), который и удаляется из углеводородов. При эквивалентности I и II образуется твердый аддукт, избыток I дает экстрактную фазу, содержащую II. Для образования аддукта требуются обычно низкие т-ры (0°). При повышенных т-рах (18°) применяют давление. I применяют в р-ре, напр., в жидком SO_2. Желательно отсутствие воды и водяных паров. Так как т-ра образования аддукта меняется в зависимости от того, какие соединения серы удаляют, обработку производят ступенями, при понижающихся т-рах. Упомянутыми сернистыми соединениями являются диалкилбензилалкил- и алкиларилсульфиды, бензо- и дибензотиофены. Пример: мексиканский газойль, разб. пентаном, обрабатывают при 0° гексафторфосфорной к-той в жидком SO_2; образовавшийся аддукт отфильтровывают.

А. Равикович

24323 П. **Переработка экстрактов смазочных масел. Гросс** (Refining of lubricating oil extracts. Gross Howard H.) [Texaco Development Corp.]. Пат. США 2726986, 13.12.55

Фракцию смазочного масла, в состав которой входят компоненты с высоким и низким индексами вязкости (ИВ), подвергают селективной очистке, напр. фурфуролом, фенолами, и полученный экстрактный слой (имеющий объемное соотношение селективного р-рителя к экстракту ~ 10 : 1) контактируют с легким жидким парафиновым углеводородом, имеющим 4—8 атомов С, напр. изооктаном, который может растворить часть масла из экстрактного слоя селективного р-рителя. Отделенный затем экстрактный слой легкого парафинового углеводорода, содержащий масло с улучшенным ИВ, контактируют с силикагелем (при весовом соотношении силикагеля к экстракту ~ 2,6 : 1) при т-ре, при которой силикагель эффективно адсорбирует масло с низким ИВ. Очищ. р-р масла в углеводороде после удаления последнего дает масло с высоким ИВ. Пример: фурфурольный экстрактный слой после очистки парафинового дистиллата содержал экстракт с ИВ 25 при объемном отношении фурфурол: : экстракт, равном 10 : 1. Этот слой был обработан изооктаном в два приема, при объемном отношении изооктан : экстракт, равном 1 : 1 на каждый прием, оба изооктановых слоя были смешаны и очищены перколяцией через слой силикагеля, при весовом отношении силикагель : экстракт, равном 2,6 : 1. Получено 43 вес. % масла (считая на исходный экстракт) с ИВ 100.

А. Равикович

24324 П. **Процесс кислотной очистки и нейтрализации масляных фракций. Дефо, Блэр** (Process for acid treating and neutralizing lubricating oil stocks. Defoe Edward Carl, Blair Wallace Mon-

р о е) [California Research Corp.]. Пат. США 2721833, 25.10.55

Вязкие масла из нефтей нафтенового основания (содержание $\geqslant$0,5% нафтеновых к-т) обрабатывают следующим образом: крепкую H_2SO_4 (можно олеум) контактируют при т-ре 46—99° в течение $\leqslant$1 мин. с маслом для получения тонкой дисперсии, смесь охлаждают $\geqslant$ 10° и затем разделяют в коагулирующем электрич. поле, в течение времени $\leqslant$10 мин. после начала контактирования. Слой кислого масла удаляют и в течение времени $\leqslant$30 мин. с начала контактирования, смешивают при т-ре < 82° с конц. водн. щелочью до получения pH смеси ~ 7—7,5, смесь нагревают (при поддержании pH добавлением щелочи) до 82—102°, вводят небольшое кол-во деэмульгатора, затем добавляют конц. водн. щелочь до pH 8,5—11, и наконец добавляют воду в кол-ве 5—40 об. %, считая на нагретую смесь. Смеси дают отстояться, после чего отделяют нейтрализованное масло. Для очистки используют H_2SO_4, кислый гудрон, кислый гудрон с добавкой SO_3 и смеси их. В качестве деэмульгатора применяют водорастворимые соли нафтеновых к-т или нефтяных сульфокислот, или смеси их, в виде 15—20%-ных водн. растворов. А. Равикович

24325 П. Процесс депарафинизации масел растворителем (Process for the solvent dewaxing of oils) [Esso Research & Engineering Co.]. Англ. пат. 736442, 7.09.55

Масло депарафинируют при прибавлении р-рителя и охлаждении до соответствующей т-ры, в осадителе отделяют фазу с мелкими кристаллами от фазы с крупными кристаллами, осаждают крупные кристаллы на фильтре, а затем мелкие кристаллы на крупных кристаллах. В качестве р-рителя можно применять углеводороды C_3 — C_8, кетоны с 8 атомами C, смесь кетонов с ароматич. соединениями, а также хлорпроизводные (напр., C_3H_8 и смесь $C_6H_5CH_3$ с $CH_3COC_2H_5$). Депарафинируемое масло может быть дистиллатным или остаточным. Для разделения мелких и крупных кристаллов можно применять центрифуги или циклоны. Приведено описание схемы депарафинизации масла. М. Э.

24326 П. Непрерывный способ разделения парафинов и аналогичных материалов. Г о ф м а н (Verfahren zum kontinuierlichen Zerlegen von Paraffinen und ähnlichen Stoffen. H o f f m a n n E r i c h). Пат. ФРГ 907108, 22.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 16, 3777 (нем.)]

Нанесенный тонким слоем и находящийся в движении материал подвергается действию различных р-рителей или одного р-рителя при различных т-рах. Расплавленный материал наносится на бесконечную ленту и затвердевает на ней перед введением в р-ритель (металлич. ткань, металлич. плетение или текстильная лента с металлич. проволокой). Движение ленты и р-рителя производится через стоящие вертикально узкие баки в противотоке друг другу. В результате исходный материал разделяется на несколько фракций, отличающихся т-рами плавления. В. Афанасьев

24327 П. Новый битуминозный связующий материал, применяемый в холодном состоянии. С ю б е р в и (Nouveaux produits pour agglomération et imperméabilisation à froid à base d'un liant unique, moyens pour leur mise en oeuvre et applications. S u b e r v i e A. R.). Франц. пат. 1027480, 12.05.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 16, 3777 (нем.)]

Битумы, вязкие смолы или пеки сначала разжижают антраценовым, креозотовым или минер. маслами, затем из 90 ч. такого битума и 10 ч. смолы с соответствующим кол-вом воды получают эмульсию типа масло в воде. Добавляют Na-или K-щелочь в соотношении 10 : 30 или 10 : 40. При обработке каменных материалов получают тонкую пленку связующего. И. Р.

24328 П. Способ эмульгирования углеводородных продуктов. Э р н о т т (Procédé d'émulsification des produits hydrocarbones. E r n o t t e M.). Франц. пат. 1040827, 19.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 16, 3777 (нем.)]

В качестве эмульгатора и стабилизатора при получении водн. эмульсий битума или смолы применяют гидрат окиси Al, напр. порошок боксита. Сначала изготовляют водн. суспензию боксита при добавлении H_2SO_4 или других электролитов. В. Афанасьев

24329 П. Пористый материал для заполнения резервуаров, применяемых для приема газов под давлением (Porous material for packing containers used for receiving gases under pressure) [Soc. L'Air Liquide, Soc. Anon. Pour L'Etude et L'Exploitation des Procedes G. Claude]. Англ. пат. 721518, 5.01.55

Твердый пористый материал для заполнения газовых приемников представляет собой смесь равных частей в-ва, приготовленного на древесноугольной основе с частицами размером 10—15 *мм*, подобного же в-ва с частицами размером 0,1—5 *мм*, и негигроскопич. порошкообразного инертного к другим присутствующим в-вам соединения, напр. окиси или карбоната Zn с частицами размером 1—10 μ . Материал готовится путем измельчения в-ва на древесноугольной основе с частицами размером до 5 *мм* с порошкообразным инертным соединением и добавления к этой смеси в-ва на древесноугольной основе с частицами размером 10—15 *мм*. Заменителями окиси и карбоната Zn могут служить окиси и карбонаты Ti, Mg, Al, Ca, Si. Г. Марголина

24330 П. Аппаратура для производства сажи. Ф р а й а у ф, Б е к, Э д м и н с т е р (Apparatus for the production of carbon black. F r i a u f G e o r g e F., B e c k C u r t B., E d m i n s t e r J a m e s W.) [Godfrey L. Cabot., Inc]. Канад. пат. 519163, 6.12.55

Патентуется горелочное устройство для произ-ва сажи из жидкого сырья. Печь имеет конусную входную часть, переходящую в горизонтальную реакционную камеру (РК) цилиндрич. сечения, через которую, по ее оси, введена в РК смесительная горелка, состоящая из двух концентрич. трубок; внутренняя трубка горелки оканчивается соплом, а внешняя имеет на конце от 3 до 24 отверстий, расположенных по ее периферии в непосредственной близости от сопла внутренней трубки. Жидкие углеводороды из имеющегося перед аппаратом смесительного устройства, куда вводится также распыливающий газ, поступают в РК по внутренней трубке горелки, по внешней трубке горелки вводится горючий газ. Воздух вводится через конусную вводную часть печи; для направления его потока могут быть применены цилиндрич. направляющие перегородки, расположенные вокруг горелки, параллельно ей. Выходной конец РК соединен с устройством для выделения сажи из газового потока. Дана схема печи. В. Кельцев

24331 П. Производство сажи (Manufacture of carbon black) [Columbian Carbon Co.]. Англ. пат. 723190, 2.02.55

Предложен способ произ-ва сажи из жидких и газообразных углеводородов, отличающийся вводом дополнительного кол-ва углеводородного сырья (ДУС) в турбулентный поток реакционных газов, несущих частицы сажи, выходящий из основной зоны сажеобразования; т-ра реакционных газов при этом должна превышать т-ру разложения ДУС на C и H_2. Мол. вес и содержание ароматич. углеводородов в ДУС должны быть ниже чем у основного углеводородного сырья; кол-во ДУС не должно превышать 25 вес.% от основного сырья. Устройство печи, горелки и сажеулавливающей аппаратуры может отвечать англ. пат. 654864 и 669968. В примерах в качестве основного сырья ука-

заны: нефтяные фракции, масла с высоким содержанием ароматич. углеводородов, тяжелые нефтяные остатки с добавлением 25% ароматич. фракции или без нее; в качестве ДУС предложены: природный газ и фракции с низким содержанием ароматики. Приведена схема аппарата. В. Кельцев

24332 П. Производство сажи. Аткинсон (Carbon black manufacture. Atkinson Robert George) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2731328, 17.01.56

Предложен способ произ-ва сажи из CO-содержащих газов, получаемых неполным горением с O_2 жидких углеводородов или других видов топлива. Смесь нефтяных остатков с O_2, CO_2 и H_2 подвергается неполному сжиганию при т-ре 1090—1650° с образованием газа, содержащего CO, H_2, CO_2 и H_2O; полученный газ подвергается закалке при т-ре 430—650°, охлаждению до т-ры 10—90°, освобождению от H_2O и CO_2, после чего проходит в реакционную зону (РЗ), через которую непрерывно опускается твердый гранулированный теплоноситель (Т), входящий в РЗ при т-ре 150—370°. Газ проходит РЗ прямоточно с Т, при весовом соотношении Т к газу от 8 : 1 до 15 : 1, нагревается и имеющаяся в нем CO экзотермично реагирует с образованием сажи и CO_2; при этом Т нагревается теплом р-ции до т-ры ~ 650°. Газ из РЗ, содержащий H_2, CO_2 и суспендированную в нем сажу, охлаждается и проходит аппаратуру для выделения сажи; часть остаточного газа проходит холодильную зону (ХЗ), расположенную выше РЗ, для охлаждения опускающегося через нее Т до т-ры 150—370°, при которой Т затем поступает в РЗ. Т непрерывно циркулирует в системе: выходит из нижней части РЗ, поднимается элеватором в верхнюю часть ХЗ и проходит вниз последовательно через обе зоны. Остаточный газ может поступать на смешение с жидким сырьем и O_2 перед неполным сжиганием их. По варианту патента CO-содержащий газ может проходить РЗ противотоком с Т и закалка его после неполного сжигания производится с помощью Т в дополнительной закалочной зоне установки, расположенной выше ХЗ. Даны схемы прямоточного и противоточного процесса. В. Кельцев

24333 П. Топливные дисперсии (Fuel dispersions [«Shell» Refining and Marketing Co. Ltd]. Австрал. пат. 200149, 15.12.55

Для получения дисперсий неорганич. в-в в жидком топливе указанные в-ва смешивают с топливом в присутствии растворимых в топливе поверхностноактивных агентов и смесь обрабатывают до достижения требуемой однородности. И. Богданов

24334 П. Способ переработки катализаторов для синтеза бензина. Рёлен (Verfahren zur Aufarbeitung von Katalysatoren für die Benzin — Synthese. Roelen Otto) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 929305, 23.06.55

При переработке катализаторов гидрирования CO, потерявших активность вследствие отложения на них высокомолекулярных продуктов, предлагается для удаления последних перед растворением катализатора в к-те продувать его инертными газами (N_2, CO_2, водяной пар), можно в смеси с H_2 при т-ре 300—400° (350—400°) и объемной скорости 60 *л/час* в течение 0,5 часа. Продувку рекомендуется производить в несколько ступеней различными газами на каждой ступени. Последним желательно применять водяной пар или содержащие его газы. В. Щекин

24335 П. Синтез углеводородов на железном катализаторе в присутствии галоидсодержащего вещества. Дейвис, Вильсон (Hydrocarbon synthesis employing an iron catalyst in the presence of a halogen containing regulator. Davis Hubert G., Wilson Thomas P.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2717259, 6.09.55

Предложено усовершенствование в способе получения жидких и газообразных углеводородов из газообразных смесей H_2 и CO на Fe-содержащем катализаторе синтеза. В процессе синтеза к смеси H_2 и CO добавляется в-во, представляющее собой Cl, Br, J, HCl, HBr, HJ, органич. хлориды, бромиды или иодиды. Н. Кельцев

24336 П. Составы топлив для двигателей внутреннего сгорания (Fuels for internal-combustion engines and compositions for the production of such fuels.—) [Shell Refining & Marketing Co.]. Англ. пат. 718490, 17.11.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 4, 70 (англ.)]

Топливо состоит из углеводородов с пределами т-р кипения бензина, тетраалкилсвинца (меньшая часть) и смеси (меньшая часть) галоидоуглеводородной присадки (П), предотвращающей нагарообразование, и органич. производного оксикислоты, гидрида или окисла As, Sb или Bi, содержащего ⩾ 1 арила, присоединенного непосредственно или через O-атом к атому As, Sb или Bi. Кол-во П больше, чем указанного органич. производного. А. Равикович

24337 П. Способ снижения образования и отложения углистых веществ при сгорании нефтетоплив (Procédé pour la réduction de la formation et du dépôt de carbone dans la combustion des huiles combustibles et produit résultant) [National Aluminate Corp.]. Франц. пат. 1070581, 29.07.54 [Chimie et industrie 1954, **72**, № 5, 938 (франц.)]

Перед сжиганием к топливам примешивают маслорастворимую соль Co из расчета 1,5—7 вес. ч. металлич. Co на 1 млн. вес. ч. топлива. А. Равикович

24338 П. Композиция для изучения сгорания и карбюрации жидких топлив. Лория, Жерар (Produit destiné à améliorer la combustion et la carburation des combustibles liquides et procédé de fabrication. Lauriat R., Gérard P. R. A.). Франц. пат. 1081974, 24.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1196 (франц.)]

Композиция, состоящая из 10—25 *г* камфоры, 30—50 *г* нафталина, 0,5—2 *мл* диэтилового эфира и 1—3 *мл* нитробензола, добавляется на 1 *л* смеси примерно равных частей бензина и газойля; последний может быть заменен смесью бензин-масло с практически такой же упругостью паров, как у газойля. А. Равикович

24339 П. Способ получения белого масла. Альтман, Куплер (Verfahren zur Herstellung von Weissöl. Altmann Ernst, Kupler Werner). Пат. ГДР 8028, 20.09.54

Предложен способ получения белого масла из дистиллатов и рафинатов минер. масел, предпочтительно из продуктов гидрирования буроугольной смолы, путем очистки с помощью $AlCl_3$, последующей нейтр-ции щелочью или основанием щел.-зем. металлов и обесцвечивания отбеливающей землей. Способ отличается тем, что нейтрализованный и обесцвеченный рафинат с добавкой регенерированных масел или регенерированные масла сами по себе подвергают дистилляции, причем фракции, кипящие ниже 350°, отделяют, а остаток от перегонки после очистки H_2SO_4 и нейтр-ции подвергают еще раз обесцвечиванию. И. Шебло

24340 П. Масляная композиция. Бенедиктис, Лутин, Хефел (Composition oléagineuse. Benedictis Aldo, de, Lutin Daniel B., Jr, Haefele Walter R.) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschapij]. Франц. пат. 1067709, 17.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 974 (франц.)]

Композиция состоит из маслянистого материала (жидкого углеводорода, парафина) с добавкой 0,0001—1% ди-(2-окси-3,5-диметилфенил)-метана или одной из

его солей в кол-ве, достаточном для предотвращения окисления указанного материала. А. Равикович

24341 П. Антиокислительный, смазывающий и противозадирный состав. Ру (Produit désoxydant, lubrifiant et dégrippant. Roux J. F.), Франц. пат. 1071901, 7.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 2, 307 (франц.)]

Применяется смесь *о*-дихлорбензола, газойля, скипидара и метилсалицилата. А. Равикович

24342 П. Композиция смазочного масла. Мортон (Huile lubrifiante composée. Morton Ronald W.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1054334, 9.02.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1159 (франц.)]

Композиция состоит из минер. смазочного масла, в котором растворено небольшое кол-во сложноэфирного комплекса, состоящего по крайней мере из двухосновной к-ты и двухатомного спирта, у которых обе функциональные группы этерифицированы. А. Равикович

24343 П. Антикоррозийное турбинное масло (Antirust turbine oil.) [Socony-Vacuum Oil. Co. Inc.]. Австрал. пат. 200242, 22.12.55

К турбинному маслу сольвентной очистки с вязкостью 76—131 *сст* при 37,8° добавляют следующие ингредиенты: 1) 0,05—2,0 вес.% антиокислителя; 2) 0,01—10 вес.% антикоррозийной присадки, полученной взаимодействием продукта р-ции олеиновой к-ты (**I**) с триэтилентетрамином (**II**), взятых в молярных отношениях от 3 : 1 до 1 : 1, с алкенилянтарным ангидридом (**III**) в молярных отношениях от 3 : 1 до 1 : 1. При этом число молей **I** и **III**, вступающих в р-цию с **II**, должно быть $\leqslant 4$; 3) 5—25 вес.% (на весовую конц-ию, указанной антикоррозийной присадки) деэмульгатора, принадлежащего к нефтяным сульфокислотам, NH_4-солям или металлич. солям этих сульфокислот с металлами I, II и III групп периодич. системы. Е. Покровская

24344 П. Способ получения смазочных масел путем полимеризации или конденсации. Хартман, Рабе (Verfahren zur Gewinnung von Schmierölen durch Polymerisation oder Kondensation. Hartmann Hans, Rabe Hans) [Badische Anilin und Soda Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 906327, 11.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6895 (нем.)]

Способ получения смазочных масел путем полимеризации и конденсации в присутствии $AlCl_3$ газообразных и (или) жидких олефинов, в данном случае в смеси с циклич. углеводородами, характеризующийся тем, что сырые продукты р-ции без отделения катализаторного шлама обрабатываются водяным паром при т-рах, при которых водяные пары не конденсируются, таким образом, что сначала удаляется HCl из $AlCl_3$ и уже затем легкокипящие в-ва с парами воды. Шлам Al_2O_3 удаляют из кубового остатка после дистилляции. Получают легкокипящие продукты и масло, с хорошими смазочными свойствами, не требующее последующей обработки отбеливающей землей. Н. Щеголев

24345 П. Смазочные составы для смазки механизмов. Тригс (Lubrication of machinery and lubricant compositions. Triggs W. W.) [Pierce Foundation, J. S.]. Англ. пат. 727295, 30.03.55

Предложена смазочная композиция, состоящая из жидкого термостабильного конденсированного арилсиликата, практически не содержащего полимеров ниже тетрамера, и коллоидального графита. Р. Ошер

24346 П. Смазочный материал. Рёссиг, Цорн (Schmiermittel. Rössig Lisa, Zorn Hermann) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 919312, 18.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 34, 8069 (нем.)]

Смазочный материал состоит из сложных эфиров общей ф-лы $R^1{=}SO_2{=}NR^3{=}R^4{=}COO{=}R^2$, где R^1, R^2 и R^3 — насыщ. алифатич. углеводородные остатки с прямой или разветвленной цепью, причем R^4 содержит $\geqslant 2$, R^1 чаще всего 4—8 и R^2 — чаще всего 8—14 атомов C, а R^3 — органич. группа. Смазочный материал может содержать еще углеводородные или синтетич. (сложные эф.) масла. В. Афанасьев

24347 П. Масла для высоковакуумных диффузионных насосов. Хантер (Öle für Hochvakuum-Diffusionspumpen. Hunter Melvin Jasper) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 922370, 13.01.55

Предлагаются в качестве масел для высоковакуумных диффузионных насосов органосилоксановые соединения (**I**), жидкие при т-рах > 50°, выкипающие между 250—500°, общей ф-лы $(CH_3)_{2-15}(C_6H_5)_{0-4}Si_{2-7}O_{1-6}$ более предпочтительно $(CH_3)_{4-10}(C_6H_5)_{2-4}Si_{2-6}O_{1-5}$ в молекулах которых 2—15 атомов Si соединены друг с другом посредством кислорода, а каждый атом Si связан с 1,6—3 предпочтительно с 2—3 углеводородными радикалами. **I** являются продуктом конденсации дихлордиметил-, этокситриметил-, дихлорметилфенилсиланов и др. (в присутствии воды). **I** марки А выкипали при 400—410°, имели вязкость 25—27 *сст* при 25°, $n^{20}D$ 1,5062, т. замерз. —40°, достигнутый на насосе вакуум $8{,}10^{-7}$ *мм* рт. ст. Для **I** марки Б те же параметры составили соответственно: 430—440°; 60; 1,5171; —35°; $2{,}10^{-7}$. Масло Б после 1000-час. работы не изменило своих физ. свойств. Высокая стабильность **I** исключает необходимость защиты их от влаги и кислорода воздуха, что позволяет использовать их в периодич. процессах. Н. Щеголев

24348 П. Присадки к минеральным смазочным и изоляционным маслам. Бинович (Zusätze zu Schmier- und Isolierölen auf Mineralölbasis. Binovic Kurt) [Esso Standard Soc. An. Française]. Пат. ФРГ 938740, 09.02.56

В качестве присадки, препятствующей окислению минер. смазочных и изоляционных масел, предложены ди-тиениловые соединения (содержащие два тиофеновых кольца) типа: $RR'C(C_4H_3S)_2$, где R и R′ — водород, алкил, арил, аралкил или оксифенильная группа, причем R′ предпочтительно $-CH_3$, $-C_2H_5$ или $-C_6H_4OH$. Присадку добавляют в кол-ве 0,1—0,3 вес.%; напр., при содержании 0,3 вес.% дитиенилэтана в изоляционном масле кислотное число последнего после 72, 144 и 192 час. ускоренного окисления снижается соответственно с 0,04; 0,18; 0,31 до 0,013; 0,026; 0,046 *мг* KOH на 1 *г* масла. Г. Морозов

24349 П. Предотвращение вспенивания масел (Prevention of foaming in oils) [Standard Oil Development. Co.]. Англ. пат. 719867, 8.12.54 [Fuel. Abstrs, 1955, **17**, № 4, 73 (англ.)]

Способ снижения склонности к вспениванию масел (преимущественно углеводородных), которые содержат присадки, вызывающие пенообразование в маслах при их перемешивании, заключается в обработке указанной присадки смешивающимся р-ром дигалоидсилана, с последующим удалением р-рителя. А. Равикович

24350 П. Способ предупреждения пенообразования жидких углеводородов. Мюллер, Рауэ (Schaumverhütungsmittel für flüssige Kohlenwasserstoffe. Müller Werner, Raue Roderich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 944512, 14.06.56

Изобретение касается применения F-содержащих полимеров этилена с мол. в. 500—2000 в качестве средства против пенообразования жидких углеводородов. Пример: 1 ч. продукта полимеризации трифторхлорэтилена со средним мол. в. 975 прибавляют к 1000 ч. турбинного масла. При продувке сильным током воз-

духа пена в масле не образуется, в то время, как при аналогичной продувке масла без присадки образуется большой слой пены. Приготовление присадки: к 100 ч. политрифторхлорэтилена добавляют 120 ч. CCl_4, полученный р-р фильтруют и от отфильтрованной жидкой части отгоняют под вакуумом (при 12 *мм* рт. ст.) погоны, выкипающие до 100°. Остаток в виде коричнево-желтого воска имеет средний мол. в 975 и содержит 45% F и ~35% Cl. З. Векслер

24351 П. Присадки к смазочным маслам. Холлиди (Compositions additives pour huiles lubrifiantes. Hollyday William C., Jr) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1069428, 7.07.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 5, 939 (франц.)]

Минеральное смазочное масло содержит в качестве присадки, понижающей т-ру застывания, небольшое кол-во маслорастворимого полиамида, который является продуктом р-ции двуосновных к-т или их ангидридов, содержащих 4—10 атомов С, с амидом, получаемым при взаимодействии этиленимина с первичным амином, содержащим 8—18 атомов С в молекуле. А. Равикович

24352 П. Присадки к смазочным маслам для высоких давлений. Дженсен (Extreme-pressure lubricating oil additives. Jensen H. C. H.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 719334, 1.12.54 [Fuel Abstrs, 1955, 17, № 4, 73 (англ.)]

Состав включает смесь Р- и S-содержащей присадки для высоких давлений (большая часть) и пентахлорфенола (меньшая часть). А. Равикович

24353 П. Выходной узел для сепараторов, используемых в производстве консистентных смазок, и для аналогичного применения. Бреннер (Outlet for grease separators and the like. Brenner Henry G.) [Josam Manufacturing Co.]. Канад. пат. 510740, 8.03.55

Приведены краткое описание и рисунок выходного узла сепаратора, предназначенного для отделения от смазки воды при ее спуске в канализацию. Р. Ошер

24354 П. Алюминиевая консистентная смазка, содержащая органические амины. Бонди (Aluminum base grease containing organic amines. Bondi Arnold A.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 512108, 19.04.55

Патентуется смазка, состоящая из смеси минер. масла с вязкостью при 37,8° < 440 *сст* до 6% (или 5,5—8%) моностеарата Al и 0,05—0,3% насыщ. алифатич. амина с 5—36 атомами С в молекуле. Нагретую смазку в жидком виде подают на движущуюся, проводящую тепло поверхность, на которой смазка образует тонкий слой. Ее охлаждают в неподвижном состоянии под действием газов (воздуха), поглощающих тепло, сначала до 95—120° (теплая стадия), затем во второй стадии охлаждения (холодная стадия) до т-ры перехода, причем соотношение скорости потока охлаждающего воздуха в холодной стадии вблизи выхода смазки из теплой стадии к скорости охлаждающего воздуха в теплой стадии вблизи места поступления смазки меняется в пределах от 1:1 до 10:1. Охлаждение проводят до получения ровного, практически гомогенного слоя геля. В вариантах смазки добавляют небольшие кол-ва канифоли для увеличения густоты и твердости или полиизобутилена для сообщения смазке липкости. Е. Покровская

24355 П. Стабилизированные смазочные эмульсии. Брей (Stabilized lubricating emulsions. Bray Malcolm D.) [Texaco Development Corp.]. Канад. пат. 510034, 08.02.55

Предлагается смазочная эмульсия, состоящая из эмульсии минер. масла в воде, эмульгатора — гуанидиновой соли (ГС) мылообразующей насыщ. жирной к-ты (напр., монокарбоновой не ниже C_{10}) и аминоспиртовой соли (АС) алифатич. монокарбоновой к-ты, также не ниже C_{10}. АС должно присутствовать в кол-ве, достаточном для стабилизации эмульсии при повышенных т-рах, а соотношение ГС:АС должно быть > 1. По варианту патента смазочная эмульсия состоит из вязкой водн. эмульсии минер. масла с вязкостью 10—20 *сст* при 99°, тех же ГС и АС и свободного аминоспирта, причем последний присутствует в кол-ве, достаточном для предотвращения коррозии стали. Г. Марголина

24356 П. Способ получения мазеобразных эмульсий типа «вода в нефти», не содержащих щелочи. Бенкендорф, Янистин, Вельде (Verfahren zur Herstellung alkalifreier salbenartiger Wasser-in-Öl-Emulsionen. Benkendorff Gerhard, Janistyn Hugo, Velde Hermann) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 893703, 19.10.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3777 (нем.)]

Способ отличается тем, что масляная фаза эмульгируется при добавлении высокомолекулярных спиртов, содержащих > 20 атомов С в молекуле. Спирты получают из парафина синтеза Фишера — Тропша с т-рой пл. 90° путем окисления нитрозными газами в присутствии нитрозилсерной к-ты или хромовой смесью, при предварительном хлорировании и дехлорировании углеводородной смеси, изолирования восковых к-т и восстановления до соответствующих спиртов. К. Афанасьев

24357 П. Масло для механической обработки, полученное из окисленного минерального масла. Фрейжер (Cutting oil derived from oxidized petroleum oil. Frazier David) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2706176, 12.04.55

Глубокоочищенное минер. масло селективной очистки, имеющее вязкость 15—130 *сст* при 37,8°, анилиновую точку (ASTM) > 105° и содержание ароматики < 12%, окисляется до числа омыления 20—80 и кислотного числа 12—25. Окисленное масло обрабатывается при перемешивании хлористой серой, взятой в таком кол-ве, которое обеспечивает присоединение, не более ~ 9,5 вес. ч. S на 100 ч. окисленного масла. Продукт р-ции нейтрализуется основным реагентом. А. Равикович

24358 П. Усовершенствованная смазочная композиция. Мак-Лейн, Уэй (Mélange lubrifiant perfectionné. McLean Donald H., Way Peter J.) [Standard Oil Development Cny]. Франц. пат. 1054915, 15.02.54 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 6, 1159 (франц.)]

Композиция состоит из минер. масла, содержащего в р-ре небольшие кол-ва маслорастворимых и водорастворимых поверхностноактивных в-в и эффективное кол-во ингибитора ржавления, диспергированного или в стабильном р-ре. Композиция предназначается главным образом в качестве масла для текстильной пром-сти. А. Равикович

24359 П. Аппарат для определения карбонизации масел. Фэрис, Бартлсон (Carbonization testing apparatus. Faris Robert B., Jr, Bartleson John D.) [The Standarl Oil Co.]. Пат. США 2729970, 10.01.56

Аппарат предназначается для оценки способности масел образовывать углеродистые отложения на металлич. поверхности при определенных т-ре и скорости подачи масла. Аппарат состоит из корпуса из теплоизоляционного материала, металлич. блока значительной массы, вставленного в предназначенное для него отверстие в корпусе таким образом, что часть верхней поверхности блока обнажена. В этой части блока имеется цилиндрич. углубление, в котором устанавливается металлич. приемник в виде цилиндрич. тарелки, причем дно его лежит на дне углубле-

ния. Наружный диаметр и высота приемника несколько меньше, чем соответствующие размеры углубления блока. Полый градуированный цилиндр из прозрачного материала, снабженный с одного конца выступающим тонким соплом, закреплен в опоре вертикально над приемником так, что сопло направлено вниз к приемнику, благодаря чему испытуемое масло можно загружать из цилиндра в приемник. Поршень в указанном цилиндре получает регулируемое осевое движение от реверсивного электромотора. С помощью электрич. нагревателя в теле металлич. блока, благодаря теплопередаче от блока к приемнику, осуществляется карбонизация измеренного кол-ва масла, загружаемого в приемник из цилиндропоршневого устройства. Прибор имеет приспособление для замера т-ры блока примерно у основания углубления, в котором помещен приемник. А. Равикович

24360 П. Прибор для испытания смазочных масел. Райхле, Вольф (Vorrichtung zur Prüfung von Schmierölen. Raichle Ludwig, Wolf Willy) [Badische Anilin- & Soda Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 888622, 3.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 35, 8297 (нем.)]

Испытание смазочных масел осуществляется при помощи одного или нескольких нагреваемых металлич. блоков (устанавливаемых на подставке таким образом, что наклон их к горизонтали может быть изменен) испытательных полос из жести, которые целесообразно при применении металлич. опор накладывать на последние или на металлич. блоки, и измерительного и распределительного устройства, с помощью которого предназначенная для исследования проба масла направляется на испытательные полосы. В. Шер

См. также: Нефтеперерабат. заводы, коррозия аппаратуры 25423, 25424, 25427—25429, 25456, 25457. Оборудование для нефтеперерабат. пром-сти 25492. Крекинг углеводородов 25564. Каталитич. крекинг в псевдоожиженном слое 25538, 25539. Фракц. кристаллизация 25561. Конверсия окиси углерода 25537. Определение примесей в авиабензине 23566. Антифризы 25455. Выхлопные газы 25488. Ракетное горючее 24064. Сточные воды нефтепереараб. заводов 24120—24122

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

24361. Современная синтетическая химия и ее использование в промышленности. Мурахаси (最近の合成化學. 村橋俊介), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 8, 69—75 (япон.)

Обзор.

24362. Гидратация и гидролиз. Хамнер, Мак-Доналд (Hydration and hydrolysis, Hamner William F., McDonald David W.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 9, Part 2, 1621—1628 (англ.)

Обзор периодич. и патентной литературы по гидратации и гидролизу за 1953—1956 гг. Библ. 139 назв. Б. Фабричный

24363. Этиленгликоль и его производные, их получение и применение. Веттер (Das Aethylenglykol, seine Herstellung, seine Anwendung sowie seine Derivate. Wetter F.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1956, **22**, № 4, 120—126 (нем., рез. англ.)

Обзор методов получения этиленгликоля (I), диэтиленгликоля (II), триэтиленгликоля (III) и их эфиров; даются технологич. схемы процессов присоединения HOCl к этилену и прямого окисления этилена в окись этилена (IV); приводится схема получения гликолей через IV с указанием объемов аппаратуры, т-ры и давления. Приведено описание областей применения I, II, III и их эфиров; приведена диаграмма роста применения гликолей в качестве антифризов с 1940 по 1953 год и диаграмма роста произ-ва I по сравнению с общим произ-вом антифризов с 1934 по 1951 год. Дается таблица уд. весов и т. кип. в °C для I, II, III и их эфиров. Приведена таблица т-р вымерзания воды (ТВ) и водн. р-ров I (перечислены: вес.% I, объемн.% I, ТВ в °С): 0, 0, 0; 2, 1,8 −0,6; 4, 3,6, −1,3; 6, 5,4, −2; 8, 7,2, −2,7; 10, 9,1, −3,5; 12, 10,9, —4,4; 14, 12,8, —5,3; 16, 14,6, —6,3; 18, 16,5, —7,3; 20, 18,4, —8; 22, 20,3 —9; 24, 22,2, —11; 26, 24,1, —12; 28 26, −13; 30, 28, −15; 32, 29,9, −17; 34, 31,9, −18; 36, 33,8, −20; 38, 35,8, −22; 40, 37,8, −24; 42, 39,8, −26; 44, 41,8, −28; 46, 43,8, −31; 48, 45,8, −33; 50, 47,8, −36; 52, 49,8, −38; 54, 51,9, −41; 56, 53,9, −44; 58, 56, −48; 80, 78,9, −47; 82, 81, −43; 84, 83,1, −40; 86, 85,2, −36; 88, 87,3, −33; 90, 89,4, −29; 92, 91,5, −26; 94, 93,6, −23; 96, 95,8, −19; 98, 97,9, −16; 100, 100, −13. Сравнение ТВ для I и глицерина (V) (перечислены: ТВ в °С, конц-ия I и V в вес.%): −10, 21 и 26; −20, 33 и 40; −30, 44 и 50; −40, 52 и 57. Г. Швехгеймер

24364. Значение озона в химической промышленности. О расщепительном озонолизе олеиновой кислоты. Оцуки (オゾン化學工業の意義. オレイン酸のオゾン化切斷に就て. 大槻廣), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ, Synth. Chem., Japan, 1954, **12**, № 9, 350—357 (япон.)

Обзор. Библ. 12 назв.

24365. Алкилирование полиядерных ароматических углеводородов непредельными углеводородами. Мамедалиев, Гасанов (Чохнувәли ароматик карбоһидрокенләрин доймамыш карбоһидрокенләрлә алкилләшмәси. Мәммәдәлиев Ю. Һ., Һәсәнов Ч. һ). Элми әсәрләр. Азәрб. университети. Уч. зап. Азерб. ун-т, 1956, № 1, 3—22 (азерб., рез. русс.)

Проведена р-ция алкилирования антрацена (I) фракциями бензина термич. крекинга в присутствии H_2SO_4; при этом предельная часть крекингбензина остается неизменной и может быть выделена (в размере 90—95% от кол-ва в исходном сырье) в виде стабильного топлива — компонента авиационного бензина. Лучшие выходы моноалкилпроизводных I (достигающие теоретич.) получены при отношении олефинов и ароматике 4—10 : 1, времени р-ции 3—4 час., т-ры р-ции 0—10° и конц-ии H_2SO_4 90—92%; повышение т-ры способствует сульфированию ароматич. углеводородов и протеканию р-ций деалкилирования; высокая конц-ия H_2SO_4 ведет к сульфированию реагентов, при низкой конц-ии H_2SO_4 р-ция алкилирования не идет. При алкилировании образуются амил-, гексил-, гептил-, октил-, нонил-, децил- и ундецилантрацены, причем алкильная боковая цепь имеет изостроение; вследствие этого они имеют т. заст. от −10 до −37° и могут быть применены как синтетич. масла с высокой вязкостью; при 50° из кинематич. вязкость — 190—270 *сст*. Р-цию алкилирования сопровождают побочные р-ции: полимеризация и гидрополимеризация олефинов, конденсация олефинов с ароматич. углеводородами, входящими в состав крекинг-бензина, деполиалкилирование, образование сульфокислот, алкилсерных к-т, диалкилсульфатов, а также возможно образование соединений, содержащих бензольное и полициклич. ядро (из C_6H_6 и непредельных циклич. углеводородов, содержащихся в высококипящих фракциях крекинг-бензина). Г. Швехгеймер

24366 П. Способ получения галоидопроизводных (Organic halides and a process for preparing same) [May & Baker Ltd]. Англ. пат. 714410, 25.08.54

Вещества общей ф-лы $R'SCH_{3-n}Cl_n$ и $R''OCH_{3-n}Cl_n$, где R' — моно- или полихлорфенил, R'' — фенил, содержащий в качестве заместителя по крайней мере 1 атом Cl и одну CH_3-группу, $n = 2$ или 3, получают жидкофазным хлорированием при высокой т-ре соединений общих ф-л $R'SCH_{3-m}Cl_m$ или $R''OCH_{3-m}Cl_m$, где $m = 0$, 1 или 2; р-цию лучше проводить в присутствии катализатора хлорирования в боковую цепь. Селективным хлорированием 4-хлорфенилтиометилхлорида с PCl_3 (катализатор) получают 4-$ClC_6H_4SCHCl_2$. Из соответствующих метилхлоридов или метилендихлоридов получают 2-CH_3-4-$ClC_6H_3OCHCl_2$, 3-CH_3-4-$ClC_6H_3OCHCl_2$, 4-$ClC_6H_4SCCl_3$, 2-CH_3-4-$ClC_6H_3OCCl_3$ и 3-CH_3-4-$ClC_6H_3OCCl_3$. Л. Герман

24367 П. Бромиды перфторуглеродов (Perfluorocarbon bromides) [Minnesota Mining & Manufacturing Co.]. Англ. пат. 717426, 27.10.54

Бромиды перфторуглеродов получают взаимодействием по крайней мере одного эквивалента Br_2 с перфторкарбоновыми или дикарбоновыми к-тами или их ангидридами (в последнем случае р-ция идет через стадию образования бромангидрида) при 150—650° как при атмосферном, так и при повышенном давлении, в присутствии катализатора или без него. CF_3COOH, реагируя с Br_2, дает CF_3Br в присутствии активированного угля или смеси его с AgBr, $ZnBr_2$ либо $AlBr_3$ (катализатор). Р-ция проходит и без катализатора. Аналогично получены C_2F_5Br, *н*-C_3F_7Br, *н*-$C_7F_{15}Br$ и перфторциклогексилбромид (катализатор активированный уголь), а также CF_3Br и C_4F_9Br (последние получены из ангидридов соответствующих к-т). Перфторянтарная, перфторадипиновая и перфторциклогексан-1,3-дикарбоновая к-ты и их ангидриды реагируют таким же образом. Л. Герман

24368 П. Получение галоидированных непредельных углеводородов. Чернявский (Production of unsaturated halogenated hydrocarbons. Cherniavsky Alexander J.) [Shell Development Co.] Канад. пат. 512333, 26.04.55

Способ получения хлорированных непредельных углеводородов из углеводородных фракций (I), содержащих олефины (II), при котором одна часть I вместе с Cl_2 вводится в 1-ю, а другая вместе с кислородсодержащим газом, во 2-ю зону хлорирования (ЗХ). В 1-й ЗХ, в присутствии $CaCl_2$ в качестве катализатора, при 20—150° и 1—15 *ати* происходит хлорирование I с образованием предельных хлорированных углеводородов, которые затем в отдельной зоне подвергаются термич. дегидрохлорированию при 400—800° и 1—15 *ати* с образованием непредельных хлорированных углеводородов и HCl, последний вводится затем в 2-ю ЗХ. Во 2-й ЗХ на катализаторе, представляющем собой хлорид металла переменной валентности, при 150—300° осуществляется восстановление HCl до Cl_2 и взаимодействие II с Cl_2 с образованием предельных хлорпроизводных, которые затем также подвергаются термич. дегидрохлорированию. Кол-во I, направляемых в обе ЗХ, регулируется таким образом, чтобы в каждой из ЗХ было соответствующее кол-во II. При произ-ве этим способом хлористого винила в качестве II используют этилен. В качестве катализатора для 2-й ЗХ указана $CuCl_2$. Дана схема процесса. В. К.

24369 П. Способ производства галоидгидринов. Андерсон, Джонсон, Смит (Process for production of halohydrins. Anderson John, Johnson George F., Smith William C.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2714121, 26.07.55

Галоидгидрины получают жидкофазной р-цией олефиновых соединений (I) (углеводородов, галоидуглеводородов, спиртов, кетонов и альдегидов, с ⩾ 1 двойной связи в алкильном радикале), растворимость которых в воде < 1% при 20°, с гипогалоидной к-той в водн. среде, содержащей не смешивающуюся с водой органич. фазу побочных продуктов р-ции. Для уменьшения образования побочных продуктов I растворяют в водн. реакционной среде, употребляя 250 объемов последней на 1 объем I, и после того, как I полностью растворится, к р-ру прибавляют галоид. Смесь выдерживают в условиях р-ции до тех пор, пока прибавленный галоид не прореагирует. Образующиеся побочные продукты должны присутствовать в виде частиц диам. < 100μ. Приведена схема процесса. И. Шалавина

24370 П. Способ получения спиртов высокой степени чистоты. Вернер, Кёлеманс, Хог (Verfahren zur Herstellung von Alkoholen mit hohem Reinheitsgrad. Werner Ernest George Germain, Keulemans Aloysius Ignatius Marie, Hoog Han), [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschapij.]. Пат. ФРГ 936627, 15.12.55

Способ очистки спиртов с числом атомов C⩾4, получаемых из олефинов, CO и H_2 последующим гидрированием, состоит в том, что из неочищ. спиртов разгонкой отделяют примеси, после чего продукт очищают от альдегидов гидрированием на Ni-катализаторе, содержащем ⩾ 25% (лучше 35%) Ni, считая на металл, из которых 20—60% Ni находится в виде силиката, а остальное — металлич. Ni, нанесенный на белый боксит, спекшийся кизельгур, Al_2O_3, силикат Mg, $MgCO_3$, MgO, $BaSO_4$, пемзу. каолин, активированный C, Al, хуже на кизельгур. К 4,5 *л* кипящего р-ра, содержащего 420 *г* Na_2SO_3, добавляют 0,5 *л* метасиликата Na, содержащего 56 *г* SiO_2, и через несколько минут к смеси при перемешивании приливают за 1 мин. 5 *л* кипящего р-ра $Ni(NO_3)_2$ (200 *г* на Ni). После 2 мин. перемешивания осадок отфильтровывают и промывают 3,5 час. 24 *л* воды при 95°. После сушки при 110° массу измельчают и просеивают, 380 *г* ее смешивают с 223 *г* активированного при 500° боксита, 6 *г* графита. Катализатор (40% Ni, 11,2% SiO_2, 48,8% Al_2O_3) прессуют в виде палочек и восстанавливают при 275—300° 24 часа в токе H_2, подаваемого со скоростью 200 *л/час*. Неочищ. спирты C_9, содержащие 4,7% альдегидов, гидрируют при 150° и 150 *ат* 1000 *л* H_2 на 1 *кг* смеси со скоростью 1 *л* смеси на 0,5 *кг* катализатора в 1 час. Диэфиры двуосновных к-т, получаемые из спиртов, очищенных этим методом, почти бесцветны, что требуется при применении этих в-в в качестве пластификаторов. И. Шалавина

24371 П. Способ переработки растворов пентаэритрита. Брендлейн, Поль (Verfohren zur Aufarbeitung von Pentaerythritlösungen. Brendlein Heinrich, Pohl Walter) [Deutscé Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 919889 8.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 16, 3730 (нем.)]

Способ заключается в том, что нейтрализованный р-р нагревают в автоклаве при т-ре ⩾ 150° (лучше при 220—260°), образовавшийся твердый продукт отделяют, а р-р перерабатывают в твердый пентаэритрит (или в смесь пентаэритрита и дипентаэритрита) одним из известных способов, напр. упариванием и кристаллизацией. В. Красева

24372 П. Метод получения органических эфиров, содержащих окисное кольцо (Method of epoxidizing organic esters) [Food Machinery & Chemical Corp.]. Англ. пат. 739609, 02.11.55

Действием CH_3COOH, водн. H_2O_2 и H_2SO_4 на эфиры ненасыщ. жирных к-т, имеющих 12—22 атомов C, при 60—110° получают соответствующие эпоксиэфиры; H_2SO_4 берется в кол-ве 0,5—5% от веса CH_3COOH и водн. H_2O_2. В примерах приведено окисление бутилолеата, масла соевых бобов, и бутилового эфира хлопковой кислоты. Г. Швехгеймер

24373 П. Синтез кислородсодержащих соединений. Влюгтер, Кёлеманс, Харт (Synthesis of oxygenated compounds. Vlugter Johames C., Keulemans Aloysins J. M., Hart Marius't) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 515573, 9.08.55

Улучшенный метод освобождения смеси, полученной из р-ции карбонилирования, от растворимых соединений Co заключается в нагревании части продукта, уже освобожденного от Co, с H_2 при его парциальном давлении > 10 *атм* до т-ры 200—350° (но ниже т-ры крекинга) и объединении его в зоне, где удаляется Co, с продуктом р-ции еще не освобожденным от Co (находящимся при т-ре $< 50°$) и с газом, обогащенным H_2. Нагретый уже освобожденный от Co, продукт берут в таком кол-ве, чтобы т-ра в зоне, где удаляется Co, поддерживалась между 150 и 200°, причем продукт карбонилирования, содержащий растворимые Co-соединения, нагревается до т-ры, при которой удаляется Co, без контакта с горячей поверхностью стенок аппарата, за счет тепла приносимого предварительно нагретым, освобожденным от Co, продуктом. Приводится технологич. схема процесса. Г. Швехгеймер

24374 П. Получение ненасыщенных альдегидов (Process for the preparation of an unsaturated aldehyde) [Usines Chimiques des Labs. Français]. Англ. пат. 736488, 7.09.55

При конденсации гексаметилентетрамина и 1-хлор-2-метил-4-ацетоксибутена-2 образуется комплекс, который при гидролизе дает 2-метил-4-ацетоксибутен-2-аль. Г. Швехгеймер

24375 П. Способ получения ацеталей окси- и полиокси-α, ω-альдегидов. Копенхейвер (Acetals of oxy and polyoxy α,ω-aldehydes and process of preparing the same. Copenhaver John W.) [General Aniline & Film Corp.]. Канад. пат. 513719, 14.06.55

Ацетали общей ф-лы $(RO)_2CHCH_2CH(OR)[CH_2CH(OR)]_nCH_2CH(OR)_2$, где R — алкил, арил или аралкил, $n=0$—10, получают р-цией простого винилового эфира с ацеталем 1,3-дикарбонильного соединения при 0°—100° в присутствии кислого агента, напр. BF_3. Получен 1,1,3,5,7,1-гексаалкоксигептан, где алкоксил является одним из низших членов гомологич. ряда. Б. Фабричный

24376 П. Способ получения оксиальдегидов и оксикетонов. Тейлор, Тайрер (Verfahren zur Herstellung von Oxyaldehyden und Oxyketonen. Taylor Arthur William Charles, Tyrer Daniel). Пат. ФРГ 881504, 29.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11296 (нем.)]

Смесь, содержащую большое кол-во оксиальдегидов и оксикетонов с 2—4 атомами C, получают каталитич. конденсацией водн. или водн.-спирт. р-ра CH_2O, имеющего начальную конц-ию $CH_2O \geqslant 20\%$; в случае применения водн.-спирт. р-ра содержание спирта должно быть $\leqslant 50\%$. Способ характеризуется тем, что конденсацию проводят в присутствии окисей или гидроокисей щел. или щел.-зем. металлов, Sn, Pb, Mg или же в присутствии органич. оснований в качестве катализаторов (К). Эти К применяют в таком кол-ве, чтобы начальное значение pH было $\leqslant 8$. Можно добавлять К в течение конденсации непрерывно или периодически, при этом К должен полностью растворяться и pH р-ра должен быть $\leqslant 8$. Можно добавлять к исходной смеси небольшое кол-во продуктов р-ции. Б. Дяткин

24377 П. Способ удаления селена при получении ненасыщенных альдегидов. Хадли, Хип (Verfahren zur Entfernung von Selen bei der Herstellung ungesättigter Aldehyde. Hadley David James, Heap Hobert) [The Distillers Co. Ltd]. Пат. ФРГ 937287, 5.01.56

Улучшение метода удаления Se и его соединений из реакционной смеси, получающейся при окислении олефинов в газовой фазе молекулярным O_2 над катализаторами, содержащими тяжелые металлы в присутствии Se, заключающееся в том, что газовая смесь, выходящая из зоны р-ции, приводится в контакт со свежеприготовленной поверхностью Se или его соединений, нагретой до 100—250° (лучше 100—160°). Если окисление олефинов проводится в присутствии элементарного Se в кол-ве 1000 γ/*л* смеси, то при простом охлаждении реакционной смеси (РС) до 20° удаляется 800—850 γ Se; при соприкосновении РС с поверхностью, нагретой до 50°, удаляется 880 γ Se; при т-ре поверхности 100° удаляется 940 γ Se; а при т-ре поверхности 150—200° удаляется 950—960 γ Se; если поверхность, с которой соприкасается РС покрыта (или состоит) свежеприготовленным Se или его соединениями и нагрета до 150°, то удаляется до 990—995 γ Se. Так же почти полностью удаляется Se, если конц-ия его в исходной смеси составляет 200 γ/*л*. Поверхность, на которой происходит осаждение, может представлять собой часть стенок реакционной аппаратуры или фуеровку, а также слой мелкораздробленных в-в, которые не реагируют с реакционной смесью (кокс, фарфор). Эта поверхность должна быть такова, чтобы газовая смесь, выходящая из зоны р-ции с т-рой 230—350°, успевала охладиться до т-ры поверхности (100—160°) и находилась при этой т-ре время, достаточное для наибольшего удаления Se; из газов охлаждением до 20° выделяют ненасыщ. альдегиды, которые содержат следы (или совсем не содержат) Se. Se, удаленный из реакционной смеси, может быть снова использован. Г. Швехгеймер

24378 П. Способ получения алифатических дикарбоновых кислот, содержащих не менее шести атомов углерода. Маннес, Шерф (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen. Mannes Ludwig, Scherff Werner) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 891691, 1.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 23, 5422 (нем.)]

Указанные дикарбоновые к-ты получают нагреванием спиртов общей ф-лы $\overline{OCH_2CH_2CH_2CHR}OH$, где R — алкилен, содержащий $\geqslant 2$ атомов C, с гидроокисями щел. или щел.-зем. металлов при 240—400°, лучше под давлением. Смесь свободных к-т выделяют из их солей подкислением минер. к-тами с последующим разделением моно- и дикарбоновых к-т. 98 вес. ч. тетрагидрофурилпропанола (гидроксильное число 432) постепенно нагревают с 68 вес. ч. порошкообразного NaOH и 4 ч. воды во вращающемся автоклаве до 290°, затем в течение 40 мин. спускают давление H_2 (55 *ат*); реакционную массу растворяют в теплой воде, неомыляемые в-ва (4,3%) экстрагируют эфиром, водн. р-р подкисляют по конго, затем экстрагируют эфиром смесь к-т и фракционированной перегонкой выделяют 67 вес. ч. (выход 58,2%) пимелиновой к-ты, т. кип. 178—185°/3*мм*. Из 2-тетрагидрофурилбутанола получают с выходом 55,3% α-этилпимелиновую к-ту, т. кип. 195—200/6 *мм*, кислотное число 593. В. Красева

24379 П. Способ получения продуктов окисления фурана и его производных. Шенк (Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten aus Furan und seinen Abkömmlingen. Schenck Günther O.) Пат. ФРГ 881193, 29.06.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 23, 5415 (нем.)]

Фуран или его производные в жидком состоянии или в виде р-ра обрабатывают O_2 или газами, содержащими O_2 при облучении и в присутствии фотосенсибилизаторов (эозин, хлорофилл, пинацианол, псевдоизоцианин) и образовавшиеся перекиси подвергают разложению или перегруппировке во время или после окисления, напр. гидрированием. 2-метилфуран (I) превращают

в перекись, которая при обработке Zn-пылью и лед. CH_3COOH дает левулиновый альдегид, т. кип. 70—75°/12 *мм*, и левулиновую к-ту, т. кип. 140—144°/12 *мм*. Фотоперекись 2,5-диметилфурана $(C_6H_8O_3)x$, т. разл. ~ 125°, при гидрировании дает ацетонилацетон. Фуран → полуальдегид малеиновой к-ты (II) → полуальдегид янтарной к-ты. Из I и спирта получают этиловый псевдоэфир β-ацетилакриловой к-ты, т. кип. 85—88°/10 *мм*, а из него этиловый псевдоэфир II, т. кип. 97—101°/15 *мм*; *п*-нитрофенилгидразон II имеет т. пл. 228—230°; фенилгидразон, т. пл. 156°; оксим, т. пл. 130—132°. Получены метиловый псевдоэфир II, т. кип. 92—93°/12 *мм*; *н*-пропиловый эфир II, т. кип. 107—109°/13 *мм*, бутиловый эфир II, т. кип. 113,5—114°/11 *мм*. В. Красева

24380 П. Способ окисления замещенных 1,3-диоксанов в 2,2,4-триметил-3-олпентан-1-овую кислоту. Купер, Лейси (Process of oxidizing a substituted 1:3-dioxan to 2,2,4-trimethyl-3-ol-1-pentanoic acid. Cooper Leslie E., Lacey Richard N.) [Distillers Co., Ltd]. Канад. пат. 513686, 14.06.55

Указанную к-ту получают в производственном масштабе, окисляя 5,5-диметил-2,4-диизопропил-6-окси-1,3-диоксан в жидкой среде, обладающей слабо кислыми свойствами, O_2 или газом, содержащим O_2, при 20—60° в присутствии катализатора окисления, содержащего соединения V, Co, Cu и Mn или их смеси. Б. Фабричный

24381 П. Способ инициирования реакции окисления ацетальдегида в уксусную кислоту (Procédé d'amorçage de l'oxydation d'acétaldéhyde en acide acétique) [Wacher-Chemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1108960, 19.01.56

При промышленном способе получения CH_3COOH окислением CH_3CHO (I) в присутствии соединений Mn инициирование р-ции вызывает затруднения. Кроме того, не вошедший в р-цию O_2 собирается в верхней части колонны и образует с парами I взрывоопасную смесь. Для быстрого инициирования р-ции предложено начинать окисление I разб. CH_3COOH, действуя O_2, смешанным с N_2, на верхний слой неперемешиваемой жидкости, к которой добавляют I. В реакционную башню, наполненную неочищ. CH_3COOH, содержащей 5% I и немного $Mn(OCOCH_3)_2$, в течение 20 мин. осторожно вдувают у поверхности жидкости смесь O_2 и N_2. В верхний слой жидкости добавляют немного I. Верхний слой жидкости при этом темнеет за счет образования соединений Mn, являющихся переносчиками O_2. Прекращают подачу O_2 к поверхности и затем подают O_2 и I как обычно (снизу), перекачивая жидкость насосом. При этом р-ция начинается мгновенно. Если же сразу начать перекачивать жидкость и O_2, происходит перемешивание и р-ция начинается только через 6 час. В. Красева

24382 П. Способ получения этилацетата из ацетальдегида. Херте, Лоренц (Verfahren zur Herstellung von Essigsäureäthylester aus Acetaldehyd. Herte Paul, Lorenz Alfred), Пат. ГДР 10646, 17.10.55

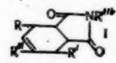
Синтез этилацетата (I) из ацетальдегида (II) в присутствии катализатора (К), содержащего этилат алюминия (III), улучшен тем, что при приготовлении К используют водн. спирт и водн. I, а также смесь I и спирта, содержащую воду, причем для активации исходного Al вводят добавки $AlCl_3$, $FeCl_3$ и $HgCl_2$ в таких колич. соотношениях, чтобы К вплоть до высоких конц-ий был полностью растворим в I и при этом образовался высокоактивный III для превращения II в I. Такой К позволяет проводить процесс непрерывным способом. В аппарате с мешалкой к 1260 *л* чистого I (содержащего ⩽ 0,05% воды) при перемешивании прибавляют 2,8 *кг* $HgCl_2$, 11,5 *кг* $FeCl_3$, 36 *кг* $AlCl_3$ и 80 *кг* Al-стружки (дюраль), после окончания выделения H_2 смесь нагревают до кипения, добавляют 3440 *л* I, содержащего 358 *кг* 100%-ного спирта и 5 *кг* воды, со скоростью 400—500 *л/час*, после окончания выделения H_2 смесь кипятят 6 час., при 20° прибавляют 17,2 *кг* $FeCl_3$ и перемешивают до образования прозрачного р-ра, получают К. Со 100 *кг* К при 18—20° непрерывным способом в течение < 2 час. превращают 1100—1400 *кг* II в I, выход 98%. Если при приготовлении К использовать безводн. р-ритель, то образуется К в виде шлама, в котором только часть III находится в растворенном состоянии. Со 100 *кг* такого К периодич. способом в течение 2 час. превращают только 750—850 *кг* II в I, выход 90%. С увеличением времени р-ции выход не увеличивается. Г. Швехгеймер

24383 П. Димеры ангеликолактона. Вольф, Мойер (Dimers of angelica lactone. Wolff Hans, Moyer Wendell W.) [A. E. Staley Manufacturing Co.]. Канад. пат. 516357, 6.09.55

Указанные димеры с т. пл. 83—84° и 87—88° получены при нагревании мономерного ангеликолактона в присутствии щел. металлов, их гидроокисей или алкоголятов, а также третичных аминов; в случае использования третичных алкиламинов смесь нагревают не менее 5 час. при 20—200°. Г. Швехгеймер

24384 П. Производство имида малеиновой кислоты. Прилл (Production of maleimides. Prill Erhard J.) [Dominion Rubber Co. Ltd]. Канад. пат. 518472, 15.11.55

Имид малеиновой к-ты и его N-замещ. производные получают термич. разложением в-в ф-лы I, где R —



алкил, R′ — H или алкил, R″ — H или CH_3, R‴ — H, алкил, алкенил, арил или аралкил. Из Δ^4-тетрагидрофталимида, замещенного алкилами в положении 3 или 3 и 6, получают имид малеиновой кислоты. И. Шалавина

24385 П. Способ получения диэтиламида диэтиламиноуксусной кислоты (Procédé pour la préparation du diéthylamide de l'acide diethylamino-acetique) [Farmaceutici — Italia]. Франц. пат. 1095366, 1.06.55 [Prod. Pharmac., 1955, 10, № 11, 705 (франц.)]

Указанное соединение получают одностадийным взаимодействием диэтиламина и $ClCH_2COCl$. Сначала происходит бурная р-ция, затем ее продолжают при т-ре кипения, не выделяя первоначально образовавшегося промежуточного соединения. В. Красева

24386 П. Метод получения ацильных производных алкилиден и аралкилидендиаминов (Process for the production of alkylene-alkylidene- or aralkylidene-bic-carboxylic acid amides) [Vereinigte Glanzstopp-Fabriken A.-G.]. Англ. пат. 726937, 23.03.55

Метод получения соединений общей ф-лы $RCH(NHCOR')_2$ (I) р-цией насыщ. алифатич. или ароматич. мононитрилов, замещ. галоидом или карбоксилом, с альдегидами в присутствии HCl (к-ты), HBr (к-ты), HCOOH или CH_3COOH и воды в жидкой фазе. HCl (газ) вводят в смесь $ClCH_2CH_2CN$, водн. CH_2O и конц. HCl, получают I (R — H, R′ — CH_2CH_2Cl). HCl (газ) пропускают в смесь $NC(CH_2)_4COOH$, CH_3CHO, воды и конц. HCl, нейтрализуют NH_3, получают I (R — CH_3, R′ — $(CH_2)_4COOH$) в виде NH_4-соли. Действием HCl (газа) на смесь CH_3CN, водн. CH_2O и конц. HCl, получают I (R — H, R′ — CH_3). Аналогично из HBr (газа), *о*-ClC_6H_4CN, водн. CH_2O и конц. HBr получают I (R — H, R′ — *о*-ClC_6H_4); а из HBr (газа), *о*-ClC_6H_4CN, CH_3CHO,

воды и конц. HBr получают I (R — CH_3, R′ — o-ClC_6H_4).
Г. Швехгеймер

24387 П. Способ получения N,N-алкиленимидов аминокарбоновых кислот. Гаусс, Петерсен (Verfahren zur Herstellung von Aminocarbonsäure N,N alkylenimiden. Gauss Walter, Petersen Siegfried) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 939151, 16.02.56.

Метод заключается во взаимодействии N-карбоангидридов ароматич. или ароматич.-алифатич. аминокарбоновых к-т с этиленимином и его гомологами в органич. р-рителях по схеме:

```
                                               |‾|
\C — CO — O          |‾‾‾|          \C — CO — NCC<
 |        |    + >CNHC< →            |        ∧     + CO2
/C — NH — CO                        /C — NH2
```

Если продукт р-ции настолько плохо растворим, что выпадает в начале р-ции из смеси, то применяют такие р-рители, как диметилформамид или $CHCl_3$, а продукт взаимодействия высаживают. К смеси 55 *мл* этиленимина (I) и 500 *мл* спирта при энергичном перемешивании и 20° постепенно прибавляют 1 моль ангидрида изатиновой к-ты, которая переходит в р-р с энергичным выделением CO_2; смесь нагревают так, чтобы к концу прибавления р-р оставался прозрачным, добавляют 500 *мл* воды, при стоянии выкристаллизовывается N,N-этиленимид антраниловой к-ты, выход 77%, т. пл. 68,5—69° (промыт 50%-ным водн. спиртом). К р-ру 20,6 *мл* I в 300 *мл* спирта при 20° и перемешивании постепенно прибавляют 77,4 *г* сырого ангидрида 5-бромизатиновой к-ты, смесь нагревают до образования прозрачного р-ра, фильтруют, при охлаждении получают N,N-этиленимид 2-амино-5-бромбензойной к-ты, выход 60% (из маточного р-ра получают дополнительное кол-во имида), т. пл. 95—95,5° (из сп. и 2 часа при 40° над P_2O_5 в вакууме). Аналогично из 2,32 *г* неочищ. ангидрида 3,5-дихлоризатиновой к-ты и 0,6 *мл* I в 10 *мл* CH_3OH получают N,N-этиленимид 2-амино-3,5-дихлорбензойной к-ты, т. пл. 69,5—70° (из CH_3OH и 2 часа при 40° над P_2O_5 в вакууме). К смеси 35 *мл* I и 600 *мл* $CHCl_3$ при перемешивании и 20° прибавляют 0,5 моля неочищ. ангидрида нафтизатиновой к-ты (герм. пат. 500916, Friedländer, 17, 500), к профильтрованному р-ру прибавляют 1,2 *л* CH_3OH, охлаждают, получают N,N-этиленимид 2-аминонафталинкарбоновой к-ты, выход 53%, т. пл. 130,5—131° (растворение в $CHCl_3$ и высаживание CH_3OH, высушивание при 40° над P_2O_5 в вакууме). Флуоресцирует в УФ-свете. К р-ру 0,2 молей ангидрида 5-нитроизатиновой к-ты (II) в 100 *мл* $HC(O)N(CH_3)_2$ прибавляют по каплям при встряхивании и охлаждении 12 *мл* I, смесь выливают в 500 *мл* CH_3OH, получают N,N-этиленимид 2-амино-5-нитробензойной к-ты, выход 82%, т. пл. $\sim$ 140—150° (из $HC(O)N(CH_3)_2$—CH_3OH). К р-ру 0,5 *мл* 2-метилэтиленимина в 20 *мл* спирта прибавляют при перемешивании 1 *г* II, перемешивают до прекращения выделения CO_2, нагревают до образования прозрачного р-ра, при охлаждении получают N,N-пропиленимид 2-амино-5-нитробензойной к-ты, т. пл. 152,5—153,5°. Аналогично из 1 *г* II, 0,5 *мл* 2,2-диметилэтиленимина в 20 *мл* CH_3OH получают N,N-изобутиленимид 2-амино-5-нитробензойной к-ты, т. пл. 165—166°. К р-ру 18 *мл* I в 150 *мл* CH_3OH при встряхивании постепенно прибавляют 0,3 моля ангидрида N-фенилглицин-N-карбоновой к-ты (получен при р-ции N-фенилглицина с $COCl_2$ в C_6H_5Cl), нагревают до образования прозрачного р-ра, охлаждают смесью льда и соли, получают N,N-этиленимид фениламиноуксусной к-ты, выход 69% (дополнительное кол-во имида получают при концентрировании маточного р-ра), т. пл. 69,5—70° (промывание CH_3OH). К смеси 500 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ и 41,6 *мл* I при перемешивании и 20° прибавляют 64,8 *г* ангидрида бисизатиновой к-ты (получен при р-ции бензидин-*о*-дикарбоновой к-ты и $COCl_2$), перемешивают 30 мин., кипятят 5 мин., фильтруют, фильтрат разбавляют 3 объемами CH_3OH, охлаждают смесью льда и соли, получают 10,5 *г* *бис*-N,N-этиленимида 4,4′-диаминодифенил-3,3′-дикарбоновой к-ты, т. пл. 172° (разл.). В УФ-свете обладает желто-зеленой флуоресценцией. Полученные N,N-алкиленимиды могут быть использованы как промежуточные продукты для получения фармацевтич. в-в, красителей, вспомогательных в-в для текстильной пром-сти и пластмасс.
Г. Швехгеймер

24388 П. Получение ε-амино-γ-кетокапроновой кислоты (Process for the preparation of -amino-‿-ketocaproic acid) [Phrix-Werke A.-G.]. Англ. пат. 730608, 25.05.55

При конденсации фурфурола с CH_3NO_2 образуется 1-нитро-2-фурилэтилен, кипячение которого с конц. HCl приводит к ε-нитро-ε-кетокапроновой к-те (I), которую гидрированием над скелетным Ni- или Co-катализаторами, а также над Pt или Pd в инертном р-рителе при $\sim$20° или повышенной т-ре превращают в ε-амино-γ-кетокапроновую к-ту (II). I гидрируют над $Pd/BaSO_4$, в лед. CH_3COOH, полученную II выделяют в виде оксалата; при гидрировании I в CH_3OH получают II и небольшие кол-ва неидентифицируемых аминокислот. Описаны кислый и средний оксалаты и хлоргидрат II. II и ее оксалаты при нагревании дают продукты конденсации, которые пригодны для приготовления клеющих в-в и лаков.
Г. Швехгеймер

24389 П. Способ получения цитразиновой кислоты (Verfahren zur Herstellung von Citrazinsäure) [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 301434, 16.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 34, 8035 (нем.)]

Лимонную к-ту (I) этерифицируют CH_3OH или C_2H_5OH, образовавшийся сложный эфир нагревают со смесью конц. водн. NH_3 под давлением NH_3 2—7 час. при 130—160° и образовавшийся продукт р-ции обрабатывают минер. к-той (напр., 80%-ной H_2SO_4) лучше при 120°. Получают чистую I, выход 75%. УФ-спектры поглощения I: максимумы при 235 и 345 $m\mu$, минимум при 278 $m\mu$.
В. Красева

24390 П. *Бис*-четвертичные аммониевые соли. (Diquaternary ammonium salts) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 717754, 3.11.54

Нитраты *бис*-четвертичных аммониевых солей получают нагреванием алифатич. азотнокислых диэфиров, содержащих две первичных OH-группы, с третичными аминами при т-ре $\geqslant$100°, лучше в присутствии инертного р-рителя (сп., содержащие 1—4 атома C) или с избытком третичного амина, до тех пор пока смесь не станет растворимой в воде. В качестве реагентов упомянуты; динитраты этиленгликоля ди- и триэтиленгликоля, бутандиола-1,4, пентаметилендиола-1,5, гексаметилендиола-1,6, декаметилендиола-1,10 и NN′-*бис*-(2-оксиэтил)-диамида себациновой к-ты; $(CH_3)_3N$, $(C_2H_5)_3N$, пиридин, $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$, $(CH_3)_2NCH_2C_6H_5$, $(CH_3)_2NC_{16}H_{33}$ и диметилциклогексиламин. Описано получение азотнокислых солей декаметиленди-(пиридиния-1,10, диэтиленди-(пиридиния), пентаметиленди-(β-оксиэтилдиметиламмония)-1,5, тетраметиленди-(триэтиламмония)-1,4, гексаметиленди-(пиридиния)-1,6, декаметилен-*бис*-(триметиламмония)-1,10, декаметилен-*бис*-(триметиламмония)-1,10 и N,N′-*бис*-(2-этилпиридиний)-диамида себациновой к-ты.
В. Смит

24391 П. Способ получения N, N′-диацилметилен-, алкилиден- или аралкилидендиаминов. Хейзенберг, Клейне, Лоц (Verfahren zur Hestellung von N, N′-Diacylmethylen-, alkyliden- oder aralkylidendiaminen. Heisenberg Erwin, Kleine Johannes, Lotz Rudolf) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 891986, 1.10.53;

893050, 12.10.53. [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9393 (нем.)]

Насыщенные алифатич. или ароматич., в том числе галоид- или карбоксилзамещ. нитрилы вводят в р-цию с алифатич. или ароматич. альдегидами в газовой фазе в присутствии паров воды, к-т и катализаторов (в особенности смесей борфосфата и Al_2O_3). β-Хлорпропионитрил, ацетальдегид (I) и HCl в присутствии борфосфата и Al_2O_3 дают этилиден-*бис*-хлорпропионамид, $ClCH_2CH_2CONHCH(CH_3)NHCOCH_2CH_2Cl$, т. пл. 149°; α,β-дихлорпропионитрил и I дают этилиден-*бис*-(α,β-дихлорпропионамид), т. пл. 186°; получен метилен-*бис*-(α,β-дихлорпропионамид), т. пл. 195°; из δ-цианвалериановой к-ты получен $CH_3CH[NHCO(CH_2)_4COOH]_2$, т. пл. 183—184°; ацетонитрил и CH_2O дают метилен-*бис*-ацетамид, т. пл. 196°; ацетонитрил и I дают этилиден-*бис*-ацетамид, $CH_3CONHCH(CH_3)NHCOCH_3$, т. пл. 170°; бензонитрил и I дают этилиден-*бис*-бензамид, т. пл. 197—198°; получен метилен-*бис*-бензамид, т. пл. 247°. В-ва используют как полупродукты. Б. Дяткин

24392 П. Способ получения моноацильных производных 1,2-алкилендиаминов. Плёц, Датов (Verfahren zur Herstellung von Monoacylderivaten von 1,2-Alkylendiaminen. Plötz Ernst, Datow Joachim) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 881946, 6.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 19, 4491 (нем.)]

Соединения общей ф-лы $R'CON(R^2)CH_2CH(R^3)N(R^4)R^5$, где R' — органич. остаток, содержащий ⩾3 атомов C, R^2 — H, низший алкил или оксиалкил, R^3 — H или низший алкил, R^4 — алкил, арил или циклоалкил, которые могут иметь заместители, R^5 — H или алкил, причем R^4 и R^5 могут являться частями одного и того же цикла, получают нагреванием 1,2-алканоламидов высших карбоновых к-т, ф-лы $R^1CON(R^2)CH_2CH(R^3)OH$ с солями первичных или вторичных аминов ф-лы $NH(R^4)R^5$ с сильными минер. к-тами при 160—250°. 243 ч. этаноламидов жирных к-т кокосового масла и 110 ч. хлоргидрата бутиламина нагревают 2 часа при 220°, получают вазелинообразную массу, растворяющуюся в воде со слабой опалесценцией. Продукты р-ции являются вспомогательными в-вами в текстильной, кожевенной и бумажной пром-сти или исходными материалами для их получения. В. Красева

24393 П. Производство акрилонитрила. Карпентер, Дейвис (Production of acrylonitrile. Carpenter Erwin L., Davis Harold S.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 511734, 12.04.55

Этиленциангидрин прибавляют к металлич. соли монокарбоновой органич. к-ты, способной образовывать щелочь, нагревают до т-ры дегидратации (160—275°) и выделяют акрилонитрил. В частности, в качестве катализатора дегидратации применяют CH_3COOK.

Б. Фабричный

24394 П. Способ производства циангидринов (Procédé de fabrication de cyanhydrines) [Soc Industrielle des Dérives de l'acetyléne (S. I. D. A.)]. Франц. пат. 1089541, 18.03.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 551—552 франц.)]

При непрерывном произ-ве циангидринов (I) р-цией HCN с альдегидами, кетонами или окисями исходные в-ва в присутствии щел. катализатора непрерывно вводят в охлаждаемую зону р-ции, непрерывно возвращая в цикл. часть продукта, содержащего I, и смешивая ее с исходными в-вами. Кол-во возвращаемого в цикл продукта в несколько раз больше кол-ва исходных в-в, поступающего в цикл за то же время, и достаточно высоко для поддержания т-ры в зоне р-ции ниже т-ры, при которой происходит окрашивание получаемого I. Остаток продуктов р-ции выводят непрерывно или периодически и стабилизируют прибавлением кислого реагента. В. Красева

24395 П. Получение ацеталей и меркаптальацеталей, содержащих серу. Кобаяси, Саката (硫黄を含有するアセタール又はメルカプタールアセタールの製造方法. 小林英二, 阪田力太) [三菱化成工業株式會社, Mitsubishi Kasei Kegyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 5328, 30.07.55

Способ получения в-в общей ф-лы $(RX)(RO)CHCH_2CH_2S_nCH_2CH(RO)(RX)$, где X — O или S, $n = 1$ или 2, R — алкил, заключается в р-ции виниловых эфиров или виниловых тиоэфиров с галогенидами S с последующим действием спирта. К 145 *г* винилэтилового эфира в 200 *мл* CCl_4 прибавляют в течение 1 часа 135 *г* S_2Cl_2 при охлаждении и перемешивании; продолжают р-цию 1 час при т-ре ~20°, затем постепенно прибавляют 185 *г* C_2H_5OH, поддерживая т-ру 30—40°, и оставляют смесь на несколько часов при т-ре ~20°; охлаждают до 0° и прибавляют 100 *г* $CaCO_3$ и 200 *мл* воды. Органич. слой сушат поташом, отгоняют CCl_4, остаток перегоняют в вакууме, получают 280 *г* *бис*-(β,β-диэтоксиэтил)-дисульфида, выход 94,3% (считая на использованную S_2Cl_2), т. кип. 150—155°/7—8 *мм*. К р-ру 38 *г* винилэтилового эфира в 30 *мл* абс. эфира прибавляют в течение 1 часа 25 *г* SCl_2 при охлаждении до 0°; перемешивают 1 час при т-ре ~20°, добавляют 50 *г* C_2H_5OH, поддерживая т-ру 30—50°, и оставляют на несколько часов. Прибавляют 26 *г* Na_2CO_3 и 50 *мл* воды; после высушивания эфир. р-ра и перегонки получают 30 *г* *бис*-(β,β-диэтоксиэтил)-моносульфида, т. кип. 146—147°/12 *мм*. К 100 *г* винилбутилового эфира в 100 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 67,5 *г* S_2Cl_2 при т-ре ~0°, перемешивают 2 часа при т-ре ~20°, затем добавляют 150 *г* C_4H_9OH и оставляют на несколько часов; прибавляют 60 *г* $CaCO_3$ и ледяную воду, выделяют 143,5 *г* *бис*-(β,β-дибутоксиэтил)-дисульфида, т. кип. 148—152°/5,5 *мм*. К 88 *г* винилэтилового тиоэфира прибавляют смесь 67,5 *г* S_2Cl_2 и 80 *г* CCl_4 при 0°, реакционную смесь перемешивают 1—2 часа при т-ре ~20°, затем добавляют 95 *г* C_2H_5OH. Через несколько часов прибавляют 60 *г* $CaCO_3$; перегонкой выделяют 140,3 *г* *бис*-(β,β-этоксиэтилмеркаптоэтил)-дисульфида, т. кип. 76—83°/9 *мм*. В р-р 135 *г* S_2Cl_2 в 200 *мл* CCl_4 вводят 116 *г* газообразного винилметилового эфира, прибавляют 130 *г* абс. CH_3OH, поддерживая т-ру ~50°, и оставляют на несколько часов. Затем прибавляют 170 *г* $NaHCO_3$ и 300 *мл* воды, органич. слой сушат Na_2CO_3, отгоняют CCl_4 и выделяют 238 *г* *бис*-(β,β-диметоксиэтил)-дисульфида, выход 98,3% (считая на использованную S_2Cl_2), т. кип. 130—135°/3 *мм*. В. Каратаев

24396 П. Способ окисления меркаптанов. (Procédé d'oxydation des mercaptans) [Cie Française de Raffinage]. Франц. пат. 1105484, 5.12.55. [Teintez, 1956, **21**, № 8, 648 (франц.)]

Меркаптаны окисляют в дисульфиды действием кислородных к-т или газов, содержащих O_2. Окисление проводят в щел. р-ре в присутствии сернистых красителей, которые при этом восстанавливаются в лейкопроизводные. Р-ция обратима. Этот процесс можно применять для окисления меркаптанов, содержащихся в нефтепродуктах. В. Красева

24397 П. Насыщенные полигалоидалкилсульфиды и методы их получения. Раш (Saturated polyhaloalkyl sulfides and methods for their preparation. Raasch Maynard S.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 506113, 28.09.54.

Насыщенные полифторэтилсульфиды получают р-цией хлорида серы с тетрагалоидэтиленом, содержащим ⩾3 атомов F под давлением при 100—150°, с последующим выделением *бис*-(2-хлорполигалоидэтил)-сульфида. Из S_2Cl_2 и $CF_2{=}CF_2$ получают смесь *бис*-(2-хлор-1,1,2,2-тетрафторэтил)-дисульфида и соответствующего моносульфида. Б. Дяткин

24398 П. Синтез 1-галоидо-3-оксиминобутанонов-2. Дёрнер (Synthesis of 1-halo-2,3-butanedione-3-oximes. Doerner Mona Phyllis) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2734084, 7.02.56

При р-ции NOCl (или NOBr), по крайней мере, с эквивалентным кол-вом кетонов ф-лы $XCH_2COCH_2CH_3$ (I), где X — Cl или Br, при т-ре < 20° (лучше 10—18°) образуются 3-оксимы 1-галоидбутандионов-2,3 общей ф-лы $XCH_2COC(=NOH) \cdot CH_3$ (II); побочный продукт р-ции 1-галоид-1-оксиминобутанон-2-$HON = C(X)COCH_2CH_3$. (III). Если необходимо, р-цию ведут в инертных органич. р-рителях ($CHCl_3$, CCl_4); в качестве р-рителя может служить избыток исходного I. Процесс можно проводить как непрерывно, так и периодически. Р-рители или избыточный I после отделения II могут быть возвращены в процессе. В некоторых случаях дополнительное кол-во II можно получить концентрированием жидкой фазы в вакууме. 1 моль NOCl начинают пропускать при перемешивании и 20—25° в небольшой избыток I (X=Cl) до начала р-ции, смесь охлаждают до 10—17° и продолжают пропускать NOCl при этой т-ре, выпавший осадок отделяют, промывают ледяной водой, получают II (X=Cl), выход 85—95%, т. пл. 116—117° (из бзл.-гексан); из жидкой фазы реакционной смеси получают III (X=Cl), выход 5—15%. Под поверхность смеси 1 моля I (X=Br) и CCl_4 (1/3 объема I) медленно пропускают через трубку, служащую одновременно и мешалкой, 1 моль NOCl при 12—15°, продукт отделяют и промывают холодной водой, получают II (X=Br), выход 100%, т. пл. 86—87,5° (из бзл.-гексана). Аналогичные результаты получают при пропускании NOBr вместо NOCl. Полученные II обладают фунгицидными и бактерицидными свойствами и могут быть использованы как составляющие фунгицидных смесей (напр., в конц-ии 200 вес. ч. на 1000000 они дают 100%-ное уничтожение Rhizoctonia sp.), а также являются ценными промежуточными продуктами в синтезе многих сложных органич. соединений.

Г. Швехгеймер

24399 П. Получение дикарбокситиоэфиров (Production of thioether dicarboxylic acids.) [Badische Anilin — & Soda — Fabrik A.-G.]. Англ. пат. 728978, 27.04.55

Указанные в-ва получают нагреванием в автоклаве γ- или δ-лактонов с сульфидами или гидросульфидами щел. или щел.-зем. металлов (лучше в виде их водн. р-ров) при 120—300°. Подходящими лактонами являются, напр. γ-бутиролактон, γ- или δ-валеролактон, лактон ангеликовой к-ты и лактон, полученный из *о*-$HOCH_2C_6H_4COOH$. Процесс можно проводить периодически или непрерывно. Нагреванием Na_2S, воды и γ-бутиролактона и последующим подкислением охлажд. реакционной смеси получают дикарбокситиодипропиловый эфир.

В. Красева

24400 П. Способ получения органических веществ, содержащих фосфор и серу. Дженсен, Лоуэнстейн-Лом (Procédé de préparation de matières organiques contenant du phosphore et du soufre. Jensen Hans C. H., Lowenstein-Low Walter) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1080492, 9.12.54 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 87 (франц.)]

Сырье, состоящее в основном из углеводородов (напр., минер. смазочные масла) нагревают с P, S или их соединениями, после чего к полученному полупродукту, не выделяя его и не охлаждая, добавляют соединение, содержащее олефиновую двойную связь.

И. Шалавина

24401 П. Способ получения винилхлорсиланов. Уэйенберг (Verfahren zur Herstellung von Vinylchlorsilanen. Weyenberg Donald Richard) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 936445, 15.12.55

Метод состоит во взаимодействии винилхлорида с хлорсиланами общей ф-лы R_aSiHCl_{3-a} (где R — алкил, в котором число атомов C < 5, или C_6H_5; a = 0 или 1), при т-ре 550—650° и давл. < 3 *ат* в течение не менее 2 сек. (лучше 5—20 сек.). В р-цию можно вводить как индивидуальные хлорсиланы, так и смесь двух или более хлорсиланов. Исходные в-ва можно вводить в реакционную зону или по отдельности или в смеси; также не имеет значения фазовое состояние реагентов; колич. соотношения $CH_2=CHCl$ и хлорсилана не играют особой роли, однако лучшие результаты получаются, когда используется избыток (10—20 молей) $CH_2=CHCl$. Р-цию можно проводить непрерывным способом, пропуская реагенты через нагретую керамич. или металлич. трубку. В качестве хлорсиланов можно брать: $HSiCl_3$, CH_3SiHCl_2, $C_2H_5SiHCl_2$, $C_3H_7SiHCl_2$, $C_4H_9SiHCl_2$ и $C_6H_5SiHCl_2$. Смесь $CH_2=CHCl$ и соответствующего хлорсилана пропускают через нагретую кварцевую трубку (внутренний диам. 2,5 *см*, длина 1,22 *м*), получают следующие результаты [перечислены: введенный хлорсилан, его кол-во в *г*, кол-во введенного $CH_2=CHCl$ в *г*, т-ра в °C, время р-ции в сек., полученное в-во, выход последнего в молярных процентах (считая на хлорсилан), кол-во возвратившегося хлорсилана в молярных %]: $HSiCl_3$, 688, 190, 600, 14,2, $CH_2=CHSiCl_3$, 53, 33,9; CH_3SiHCl_2, 958, 693, 550, 5,6, $(CH_2=CH)CH_3SiCl_2$, 22,4, 54,4; CH_3SiHCl_2, 840, 601, 600, 10,5, $(CH_2=CH)CH_3SiCl_2$, 59,1, 17,1; CH_3SiHCl_2, 401, 299, 650, 10,2, $(CH_2=CH)CH_3 \cdot SiCl_2$, 35, 19,5; $C_6H_5SiHCl_2$, 686, 385, 550, 10,2, $(CH_2=CH)C_6H_5SiCl_2$, 29,7, 36,6. 5 молей $C_2H_5SiHCl_2$ и 3 моля $CH_2=CHCl$ пропускают при 600° и 760 *мм* в течение 10 сек., получают $(CH_2=CH)C_2H_5SiCl_2$. Полученные винилхлорсиланы могут быть использованы как промежуточные продукты для синтеза винилполисилоксанов.

Г. Швехгеймер

24402 П. Способ получения ортокремниевых эфиров (Procédé de préparation d'esters siliciques à partir du tétrachlorure de silicium et de cyanhydrines) [Lonza, Usines Electriques et Chimiques (S. A.)]. Франц. пат. 1107845, 5.01.56

1 моль $SiCl_4$ вводят в р-цию с 4 молями циангидрина [напр., ацетонциангидрина (I)]. Р-цию проводят в среде инертного р-рителя в присутствии пиридина или другого третичного амина. Для получения хлоркремниевых эфиров 1 моль $SiCl_4$ вводят в р-цию менее чем с 4 молями циангидрина. К р-ру 1 моля $SiCl_4$ в равном объеме $CHCl_3$ прибавляют по каплям в течение 30 мин. при т-ре кипения р-р 4 молей I в таком же объеме $CHCl_3$, регулируя прибавление р-ра так, чтобы не происходило бурного выделения HCl. Затем в течение 20 час. кипятят с обратным холодильником. Отгоняют р-ритель, остаток перекристаллизовывают из петр. эфира, т. пл. 96°. Выход 85%. Для очистки продукт перегоняют в вакууме, т. кип. 135°/0,2 *мм*. В присутствии влажного воздуха продукт разлагается с выделением HCN. К р-ру 1 моля $SiCl_4$ в 2 объемах C_6H_6 прибавляют по каплям при т-ре кипения смесь 2 молей I в таком же объеме C_6H_6, не допуская бурного выделения HCl. Затем нагревают 10 час. при 100°. Реакционную массу, состоящую из смеси кремниевого эфира и различных хлоркремниевых эфиров, фракционируют. Первая фракция в кол-ве 10% содержит моноэфир, жидкость, дымящую на воздухе, т. кип. 179°. Следующие фракции перегоняют в вакууме. Дихлорпроизводное получают с выходом 53%, т. кип. 131°/11 *мм*. Затем отгоняют монохлорпроизводное с выходом 30%, т. кип. 178°/11 *мм*. Тетраэфир отгоняют при 135—136°/0,2 *мм*, выход 5%, т. пл. 96°. Полученные производные могут использоваться в различных р-циях и являются исходными в-вами для синтеза кремнийорганич. соединений.

В. Красева

24403 П. Способ получения магнийорганических соединений из хлорированных органоалкоксисиланов. Спейер (Verfahren zur Herstellung von Grignardverbindungen chlorierter Organoalkoxysilane. Speier John Leopold, jun.) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 942688, 03.05.56

Соединения общей ф-лы $R_3SiO(CH_2)_xCl$, где R — алкил и (или) фенил, $x = 4—5$, вводят в р-цию с Mg при т-ре < 55°. При более высокой т-ре происходит перегруппировка по ур-нию: $R_3SiO(CH_2)_xCl + Mg \rightarrow R_3Si(CH_2)_xOMg$. 116 г 4-хлорбутокси-1-триметилсилана постепенно прибавляют к 16,5 г Mg-стружек в среде абс. эфира, в отсутствие влаги и O_2. Медленно протекающую р-цию проводят до растворения Mg. Получают $(CH_3)_3SiO(CH_2)_4MgCl$. 114 г 5-хлорамилокси-1-триметилсилана постепенно прибавляют к 16,5 г Mg-стружек в среде абс. эфира, в отсутствие влаги и O_2. Получают $(CH_3)_3SiO(CH_2)_5MgCl$. Получаемые продукты устойчивы к нагреванию и являются исходными в-вами для органич. синтезов, в том числе и для направленных на удлинение цепи атомов С. В. Красева

24404 П. Способ получения натрийциклопентадиена, натрийалкил- и натрийбензилциклопентадиенов. Циглер (Verfahren zur Herstellung von Natriumcyclopentadien, Natriumalkyl- und Natriumbenzylcyclopentadienen. Ziegler Karl). Пат. ФРГ 924029, 24.02.55

Соответствующие натрийорганич. соединения получают взаимодействием циклопентадиена (I), алкил- или бензилциклопентадиенов или их димеров с мелкоизмельченным металлич. Na или соединением, легко отдающим Na, общей ф-лы NaX, где X — H, алкил, арил, инденил, флюоренил, NH_2, ариламино- или алкилариламиногруппа. При работе с мономерными циклопентадиенами р-цию проводят при т-ре от ~ 20 до 250°; при работе с димерами — при т-ре > 150°. К 1 *г-атому* Na, мелкоизмельченного под 150—200 *мл* ксилола (110°) прикапывают ~1,2 моля I в течение часа (перемешивание). Р-ция сопровождается выделением H_2 и ускоряется в присутствии каталитич. кол-в анилина, метиланилина, пиридина или других аминов, а также при пропускании медленного тока NH_3. Часть I в процессе р-ции отгоняется и может быть снова использована. Продолжительность р-ции сильно зависит от степени измельчения Na и может быть уменьшена на 2—3 часа при использовании для измельчения Na колл. мельницы, спец. быстроходной мешалки или ультразвука; при достаточном измельчении Na т-ра р-ции может быть ниже т-ры его застывания. Натрийциклопентадиен (II) получается в виде суспензии и может быть либо выделен испарением ксилола, центрифугированием или фильтрованием (отсутствие O_2), либо непосредственно введен в р-цию. Амид Na (24 г), мелко измельченный в шаровой мельнице в среде масла, кипящего ~250° (250 *мл*), вводят в р-цию с димером I (70 г) при т-ре 165—170°, р-ция заканчивается за 2—3 часа. Инденилнатрий (1,40 *кг* в 5 *л* бзл.) реагирует с I (700 г) с разогреванием. Аналогично ведет себя и флюоренилнатрий. Энергично реагирует с I (7 г) $NaNH_2$ (3,9 г в 50 *мл* абс. эф.). С разогреванием идет р-ция I (15 г) с суспензией анилиннатрия в анилине (5 г Na в 200 *мл* анилина, атмосфера N_2). Натрийциклопентадиен получен с выходом 96,5% при взаимодействии I (6,6 г) с натрийметиланилином (получен из 12 г монометиланилина и 7 г в 150 *мл* абс. эфира в присутствии 5,2 г стирола, перемешивание). Р-цию можно проводить также, пропуская газы, содержащие I, во вращающуюся печь, с Na (200°, в атмосфере H_2, N_2, CH_4, C_6H_6). Димер I (782 г) реагирует с Na (207 г в 2200 г декалина) при 170—180°, р-цию проводят во вращающемся 5-*л* автоклаве так, чтобы давление не превышало 2 *ат*. Бензилциклопентадиен (50 г) при взаимодействии с фенилнатрием (получен в виде смешанной суспензии с NaCl из 22,5 г хлорбензола и 10,5 г Na в 200 *мл* сухого бзл.) дает натрийбензилциклопентадиен, превращенный для идентификации при взаимодействии с $C_6H_5CH_2Cl$ в дибензилциклопентадиен. Натрийизопропилциклопентадиен получен из 9,4 г натрийизоамила, суспендированного в петр. эфире с 12 г изопропилциклопентадиена (последний получен частичным восстановлением диметилфульвена). Л. Беленький

24405 П. Способ производства *бис*-циклопентадиенилжелеза и *бис*-циклопентадиенилникеля и их алкильных или арильных производных (Process for the manufacture of bis-cyclopentadienyl iron and bis-cyclopentadienyl nickel and of alkyl and aryl derivatives thereof) [Du Pont de Nemours & Co., E. I.]. Англ. пат. 733129, 6.07.55

Указанные продукты получают р-цией безводн. галогенидов соответствующих металлов с циклопентадиенилнатрием, его алкильным или арильным производными. Р-цию можно проводить в присутствии инертного р-рителя (диэтиловый и диамиловый эфиры, анизол, третичные амины, напр. диэтиланилин и диметиланилин). Р-р может быть разбавлен углеводородами, напр. C_6H_6 или фракцией нефти. Для р-ции лучше применять хлориды и бромиды, можно использовать Fe^{3+}- или Fe^{2+}-галогениды. Приведены примеры получения *бис*-циклопентадиенилникеля, *бис*-циклопентадиенилжелеза, *бис*-(*н*-пентилциклопентадиенил)-железа и *бис*-(2,3,4,5-тетрафенилциклопентадиенил)-железа. Циклопентадиенилнатрий и его алкил- или арилзамещ. производные получают р-цией циклопентадиена или, соответственно, его производных с Na-ацетилидом. Б. Фабричный

24406 П. Изомер пентахлорфенола (Isomer of pentachlorophenol) [Rumianca Soc. Per Azioni]. Англ. пат. 721929, 12.01.55

Изомер пентахлорфенола с т. пл. 112—113°, который, по-видимому, является 1,2,4,6,6-пентахлорциклогекса-1,4-диеноном-3, получают хлорированием фенола или промежуточных продуктов, получаемых при его хлорировании, при т-ре ⩽22° (20—22°) в среде CCl_4 в присутствии $AlCl_3$. Для р-ции берут стехиометрич. кол-во Cl_2. В. Красева

24407 П. Способ получения эпоксициклооктана окислением циклооктена. Реппе, Шлихтинг, Мюллер-Глиман (Verfahren zur Herstellung von Epoxycyclooctan durch Oxydation von Cycloocten. Reppe Walter, Schlichting Otto, Müller-Glieman Karl.) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 923185, 07.02.55

Способ состоит в том, что жидкий циклооктен (I) окисляют при т-рах до 150° O_2, в частности, воздухом; в последнем случае процесс ведется в присутствии катализаторов окисления (напр., солей тяжелых металлов и жирных или нафтеновых к-т) или щел. агентов. Р-цию проводят в стеклянной трубке с электрообогревом, снабженной обратным холодильником и стеклянным пористым барботером. Напр., при пропускании воздуха со скоростью 20 *л/час* при т-ре 110° через 425 г I, в присутствии 1 г нафтената Co (II), за 12 час. окисляется 21% I. Выход эпоксициклооктана (III), т. кип. 85—88°/17 *мм*, т. пл. 51°, 56% (на прореагировавший I). Кроме III получается смесь циклооктенона и циклооктенола. Для характеристики III превращен действием C_6H_5COCl в пиридине в 1-бензоилокси-2-хлорциклооктан, т. пл. 61°. При проведении процесса в отсутствие II при т-ре 105° за 24 часа конверсия 59%, выход III 55%. При т-ре 60° в присутствии II за 24 часа конверсия 6,7%, выход III 66%, при 25° за 48 час., соответственно, 2,8 и 70%. При окислении I (510 г) в присутствии II (1 г) и MgO (20 г) за 20 час. при

105° конверсия 36%, выход III 60%. При использовании вместо MgO р-ра Na_2CO_3 (5 *г* в 50 *мл* воды) получен выход III 74% при конверсии 3%. III может служить промежуточным продуктом при синтезе пластмасс, фармацевтич. препаратов и инсектицидов.

Л. Беленький

24408 П. Способ получения трициклодекандикарбоновой кислоты. Бюхнер, Мейс (Verfahren zur Herstellung von Tricyclodekandicarbonsäure aus Tricyclodekandimethylol durch Alkalischmelze. Büchner Karl, Meis Josef) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 924752, 7.03.55

При щел. плавлении ди(оксиметил)трициклодекана $C_{12}H_{18}(OH)_2$ (I) получают трициклодекандикарбоновую к-ту $C_{12}H_{16}O_4$ (II). Щел. плавление проводят при т-ре ниже 300° (лучше 250—260°), кол-во щелочи 100—150% теор., большей частью 110—120% (применяют преимущественно KOH). Для получения II может быть использован неочищ. I, а также р-ры I. Плав растворяют в 3—5-кратном кол-ве горячей воды и нейтрализуют минер. к-той, напр. серной до pH 5—6,5, отфильтровывают неорганич. соли и экстрагируют р-рителем (бзл., его гомологи, высокомолекулярные кетоны, сложные эфиры, хлорированные углеводороды), а затем обрабатывают поверхностно-активными или отбеливающими веществами до обесцвечивания р-ра. Полученный р-р подкисляют до pH 2—4, при этом II выделяется в виде тяжелого вязкого масла, которое при длительном энергичном перемешивании превращается в мелкокристаллич. осадок, последний после промывания водой имеет т. пл. 187°. 300 *г* I, $n^{50}D$ 1,5210, D^{50} 1,1111 нагревают с 210 *г* KOH до 250° (автоклав на 2,5 *л*, атмосфера N_2) до давл. 110 *ати* (20 мин.). Охлажд. плав растворяют в 1,2 *л* воды и подкисляют 20% H_2SO_4 до pH 5—6,5 (при этом выделяется K_2SO_4, который отфильтровывают). После экстракции бензолом (2 порции — 10 и 5 об.%, соответственно) р-р при кипячении обрабатывают 1% отбеливающего средства. Полученный после фильтрации бесцветный р-р подкисляют до pH 3. После 2 час. энергичного перемешивания получают мелкокристаллич. осадок II, который для очистки от K_2SO_4 промывают дистилл. водой.

Л. Беленький

24409 П. Способ получения амидов циклоалифатических карбоновых кислот (Amides of cycloaliphatic carboxylic acids and a process for their production) [Cilag Ltd]. Англ. пат. 718680, 17.11.54

Амиды общей ф-лы $RCH_2\overline{C=CHC(=O)CH(CONR'R'')-C(R)(A)CH_2}$ (R могут быть одинаковы или различны и должны являться атомами H или алкилами, содержащими ≤4 атомов C, R' и R'' могут быть одинаковы или различны и должны представлять собой H, алкилы, алкенилы, моноциклич. арилы или алкилзамещ. арилы, причем сумма числа атомов C в R' и R'' должна быть ≤14; A — алкил) получают р-цией α, β-ненасыщ. алифатич. кетонов общей ф-лы $RC(A)=CHC(=O)CH_2R$ с амидами ацилуксусных к-т общей ф-лы $H_3CC(=O)CH_2C(=O)NR'R''$ по методу Михаэля. Р-цию можно проводить в присутствии алкоголята щел. металла. Получены N-этил-*о*-толуидид 4,6,6-триметилциклогексен-3-он-2-карбоновой к-ты, диэтил-, диметил-, диаллил- и дибутиламид этой же к-ты.

В. Смит

24410 П. Производство нитроциклооктана (Production of nitrocyclooctane) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 720646, 22.12.54

Нитроциклооктан (I) получают обработкой циклооктана (под давлением при 100—150°) водн. р-ром HNO_3, содержащим 20—50% NO_3-ионов, или твердыми азотнокислыми солями, содержащими кристаллизационную воду и имеющими указанное содержание NO_3-ионов. [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ или $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]. Р-цию можно проводить в автоклаве или непрерывно в трубчатом реакторе. Циклооктан нагревают в автоклаве до 110—120° с 32%-ной HNO_3, давление возрастает до 30 *ат*. Получают I, немного полинитросоединений, пробковой к-ты и низших дикарбоновых к-т, напр. янтарной. I растворим в щелочи, из р-ра в 40%-ном NaOH выпадает его Na-соль. Из р-ра I в KOH при подкислении выпадает аци-форма I. Нагреванием циклооктана в автоклаве при 110° с $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ также получают I.

Б. Фабричный

24411 П. Способ очистки бензола, применяемого при получении гексахлорциклогексана, от примеси солей железа. Валах, Кудсус (Verfahren zur Reinigung des bei der Herstellung von Hexachlorcyclohexan verwendeten Benzols von mitgeführten Eisensalzen. Walach Bruno, Kudszus Helmut) [C. H. Boehringer Sohn]. Пат. ФРГ 922885, 27.01.55

Для очистки бензола (I) от примеси солей Fe I, содержащий HCl и соли Fe, особенно гидраты $FeCl_3$, пропускают над устойчивыми к действию HCl и смачивающимися водой в-вами с большой поверхностью, напр. стеклянной ватой, кварцевой ватой, шлако-ватой, стеклянной тканью и т. д. Наполнитель помещают в башню, и бензол пропускают с такой скоростью, чтобы наполнитель не увлекался его потоком (< 0,1 *м/сек*). Напр., I с содержанием Fe 5,6 *мг/л* после высушивания над $CaCl_2$ пропускают через стеклянную колонну высотой 6 *м* и диам. 200 *мм*, заполненную 2 *кг* стеклянной ваты. I пропускают снизу вверх со скоростью < 0,1 *м/сек*. Производительность такой колонны 700—1000 *л/час*. Получаемый при такой обработке I содержит ≤ 0,2 *мг/л* Fe и пригоден для получения гексахлорциклогексана.

Л. Беленький

24412 П. Комплекс гексаметилбензола, BF_3 и HF и его раствор. Мак-Коли, Лин (Hexamethylbenzene BF_3 HF complex and solution thereof. McCauley David A., Lien Arthur P.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2727011, 13.12.55

При взаимодействии гексаметилбензола (I) или его р-ра в других углеводородах с HF и BF_3 идет экзотермич. р-ция и образуется комплекс (II), содержащий эквимолярные кол-ва компонентов. Р-цию обычно проводят в присутствии избытка HF (от 5 до 20 молей HF на моль I), так как HF является дисперсионной средой для I и р-рителем для II. BF_3 (газ) вводят в реакционную смесь в кол-ве 1 моля на моль I. Р-ция идет при т-рах от —50 до +100° (лучше при 20—50°) и избыточном давлении, необходимом для поддержания HF в жидкой фазе (до 3,5 *ати*). II весьма стабилен и образуется преимущественно по сравнению с аналогичными комплексами других метилзамещ. бензола, даже в присутствии значительных кол-в последних, так что алкилбензолы наряду с предельными углеводородами можно применять в качестве р-рителей. II, особенно его р-ры в HF, можно употреблять как катализаторы в р-циях алкилирования и полимеризации, в которых обычно применяют малые кол-ва смеси HF и BF_3. II может служить удобным соединением для дозирования HF и BF_3, которые выделяются нагреванием II до 200—275°, при этом I не крекируется и может быть вновь использован для получения II. Разложение II облегчается применением вакуума или паров в-ва, связывающего BF_3, напр. пара HF при 150—225°. Р-ры II в избытке HF могут применяться для селективной экстракции ароматич. углеводородов из их смесей с предельными углеводородами. Для этой цели используют р-ры, содержащие 4—12 молей HF на моль I и моль BF_3. Процесс ведут по способу противотока при т-ре 0°—50° и избыточном давл. 0—3,5 *ати*. Ароматич. углеводороды выделяют из р-ра II в HF противоточной экстракцией с помощью петр.

эфира или лигроина при 10—50° и давлении, достаточном для поддержания смеси в жидкой фазе. Смесь I и HF может быть использована для извлечения BF_3 из различных газовых смесей, в частности, получающихся при проведении р-ций, катализируемых BF_3.

Л. Беленький

24413 П. Получение гидрохинона (Manufacture of hydroquinone) [Soc. des Usines Chimiques Rhone Poulenc]. Англ. пат. 723454, 9.02.55; 724224, 16.02.55

Гидрохинон получают из *n*-диизопропенилбензола (пат. 723454) или из 1,4-*бис*-(2'-оксипропил-2')-бензола (пат. 724224) действием H_2O_2 в присутствии электрофильного катализатора — серной, хлорной, галоидводородной, борфтористоводородной и кремневольфрамовой к-т или активированных земель, обработанных к-тами, катализаторов р-ций Фриделя — Крафтса — $AlCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3 и комплексов этих в-в с диэтиловым эфиром. Эффективность р-ции может быть повышена проведением ее в инертном р-рителе при т-ре $\leqslant 60°$.

Л. Крупенин

24414 П. Непрерывный способ алкилирования фенолов. Питерс (Procédé continu d'alcoylation des phénols. Peters Theodore J.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1089570, 18.03.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 3, 351 (франц.)]

К смеси олефина, фенола и галогенида В, находящейся в реакционной зоне, непрерывно вводят отдельными потоками галогенид В и предварительно смешанные фенольную и олефиновую компоненты; из реакционной зоны непрерывно выводят часть реакционной смеси, содержащую алкилфенол.

Ю. Вендельштейн

24415 П. Выделение терефталевой кислоты (Separation of terephthalic acid) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 727184, 30.03.55

Смесь терефталевой к-ты (I) с изофталевой к-той (II) частично этерифицируют первичным алифатич. спиртом в присутствии сильной к-ты при 80—150°, и из реакционной смеси выделяют непрореагировавшую I. Для этерификации применяют первичные алифатич. спирты с 4—10 атомами С, лучше с 7—9 атомами С (октанол-1, 2,2,4-триметилпентанол, 2-этилгексанол, 2,2,4,4,-тетраметилпентанол), дающие с II эфиры, применяемые в качестве пластификаторов. При этерификации высшими спиртами в качестве разбавителей применяют углеводороды или галоидуглеводороды с т. кип. > 70°, которые служат азеотропообразователем для удаления воды, образующейся при р-ции. В качестве катализатора этерификации можно применять 0,1—1,0 вес.% HCl-к-ты, H_3PO_4, *n*-$H_3CC_6H_4OSO_2H$ или (предпочтительно) H_2SO_4. Этерификацию ведут при т-ре кипения смеси; воду удаляют в виде азеотропа с добавленным азеотропообразователем или, в случае применения низшего спирта, с избытком взятого спирта. Конец этерификации II определяют по кол-ву выделившейся воды. Остаток, обогащенный I, фильтруют или центрифугируют. Смесь, содержащая 28,1% I, после кипячения в течение 21 часа дает остаток, содержащий 89,5% I. Смесь, содержащая 40% I, после кипячения в течение 12,5 час. дает остаток, содержащий 96,1% I.

Б. Фабричный

24416 П. Разделение некоторых ароматических кислот и эфиров (Process for the separation of some aromatic acids and esters) [Monsanto Chemicals, Ltd]. Англ. пат. 736974, 14.09.55

Метод выделения эфира 4-нитросалициловой к-ты (I, к-та) из смеси с эфиром 5-нитросалициловой к-ты (II, к-та), заключающийся в обработке смеси эфиров водн. р-ром щел. карбоната, бикарбоната или гидрата окиси щел.-зем. металла и удалении эфира II (в результате р-ции его фенольного гидроксила с неорганич. основанием); при этом эфир I остается в р-рителе и может быть превращен в Na-производное. Смесь эфиров I и II, образующаяся при диазотировании и гидролизе 4- и 5 нитроантраниловых к-т, полученных в свою очередь из 4-нитрофталимида р-цией Гофмана, сначала этерифицируют спиртом или фенолом, а затем обрабатывают водн. р-ром щел. карбоната. Напр.,: сырую смесь этерифицируют CH_3OH, C_2H_5OH и $SOCl_2$ и обрабатывают в р-рителе Na_2CO_3; желтую Na-соль эфира II отделяют, подкисляют, получают II; эфир I остается в р-ре и может быть перекристаллизован; оба эфира могут быть гидролизованы до соответствующих к-т.

Г. Швехгеймер

24417 П. Производство эфиров гликолей и терефталевой кислоты (Production of glycol terephthalate monomers) [Du Pont de Nemours & Co., E. I.]. Англ. пат. 731023, 1.06.55

Указанные эфиры получают переэтерификацией алкильных эфиров терефталевой к-ты гликолями ф-лы $HO(CH_2)_nOH$, где $n = 2—10$, в присутствии катализатора (LiH, NaH, CaH_2), преимущественно растворимого в реакционной смеси. Описана р-ция переэтерификации диметилового эфира терефталевой к-ты этиленгликолем в присутствии 0,007—0,02% LiH, 0,01—0,05% CaH_2 и 0,03% NaH при 110—170°, преимущественно непрерывным способом. Упомянуто применение октаметилентригликоля. Мономерные эфиры способны к полимеризации. Для переэтерификации можно применять смеси эфиров, содержащие, напр., диметиловый эфир себациновой к-ты; при этом получают смешанные продукты, способные полимеризоваться с образованием линейных смешанных сложных эфиров.

В. Красева

24418 П. Усовершенствование способа получения симметричных диарилдиалкилмочевин. Ваганe, Вевер (Perfectionnement à la préparation des diaryldialcoylurées symétriques. Vaganay Jean, Wevert Simone) [Etat Francais]. Франц. пат. 1058486, 16.03.54 [Mém. poudres, 1955, **37**, 525—528 (франц.)]

Реакцией фосгена (I) с вторичными арилалкиламинами получают симметричные диарилдиалкилмочевины с практически колич. выходом и в достаточно чистом состоянии. Фосгенирование проводят на холоду, в присутствии водн. р-ра NaCl, после чего полученную смесь обрабатывают при постепенном повышении т-ры р-ром Na_2CO_3. I вводят в кол-ве ~ 0,55 моля на моль вторичного амина, Na_2CO_3 берут в кол-ве не менее 1 *экв* на моль I. Продукт р-ции два раза промывают разб. HCl и 3—4 раза водой. При этом для второй кислотной промывки используют чистую HCl, а для первой к-ту, использованную в предыдущей операции; промывная жидкость от первой кислотной промывки может быть использована вместо р-ра NaCl, применяемого при фосгенировании. Выход достигает 98% на амин или 80—85% на I. В аппарат емк. 1000 *л* помещают 363,5 *кг* моноэтиланилина (II) и 450 *кг* 7%-ного водн. р-ра NaCl или 430 *кг* промывной жидкости от предыдущей операции (жидкость содержит ~ 12% хлоргидрата II и 1,3% HCl), 60 *кг* 33%-ного р-ра Na_2CO_3 и 327 *кг*. II; в течение 3 час. при т-ре от 0 до +4° и перемешивании пропускают 163 *кг* I. Полученную суспензию этилфенилкарбамилхлорида в течение 30 мин. приливают к 412 *кг* 33%-ного р-ра Na_2CO_3, т-ра при этом повышается до ~ 30°, смесь нагревают до 80° (3 часа), отделяют органич. слой, промывают его дважды HCl (400 *кг* 4,5%-ного р-ра) и 3—4 раза водой (все промывки проводят при 80°). После сушки в вакууме получают 358 *кг* *симм*-дифенилдиэтилмочевины, т. пл. 72,3°, содержание Cl < 0,005%, *втор*-амина < 0,04%; выход на взятый амин 89%, на использованный амин 98,5%, на I 81%.

Л. Беленький

24419 П. Способ обработки минеральными кислотами калиевых солей нитросоединений вторичных ароматических аминов (Procédé de traitement des sels de potassium des amines aromatiques secondaires fortement nitrées par des acides minéraux) [A/S Norduco.]. Франц. пат. 1084959, 26.01.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 93 (франц.)]

Нитропроизводные вторичных ароматич. аминов (I) очищают от непрореагировавшего амина извлечением K-соли I из реакционной смеси водн. ацетоном, разложением ее неорганич. к-той и фильтрацией р-ра соли амина от суспензии I. Ацетон отгоняют от всей массы или от суспензии I и вновь возвращают для следующей экстракции. И. Шалавина

24420 П. Получение бензонитрилов. Диксон (Preparation of benzonitriles. Dixon James K.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 512865, 17.05.55

Бензонитрилы получают р-цией C_6H_6 или галоидбензола с ClCN или BrCN при т-ре $> 600°$. В частности, р-цию проводят при 650—750°, используя ClCN, взятый в кол-ве менее эквимолекулярного. Б. Фабричный

24421 П. γ-Третичные амины (Gamma-tertiary amines) [Merck & Co., Inc.]. Англ. пат. 733406, 13.07.55

Хлоргидрат 1-фенил-1-циклогексил-4-диметиламинобутанола-2 получают гидрированием над PtO_2 в спирт. р-ре хлоргидрата 1-фенил-1-циклогексил-4-диметиламинобутанона-2, который получают нагреванием смеси 1-фенил-1-циклогексилацетона, хлоргидрата диметиламина и CH_2O. Г. Швехгеймер

24422 П. Способ получения гидроперекисей алкилзамещенных ароматических углеводородов (Verfahren zur Herstellung alkylsubstituierter, aromatischer Hydroperoxyde) [Bergwerksgesellschaft Hibernia A.-G.]. Австр. пат. 180266, 25.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 23, 5423 (нем.)]

Указанные гидроперекиси получают окислением алкилзамещ. ароматич. соединений общей ф-лы ACH(R′) (R″), где A — арил, R′ и R″ — алкилы, озонированные O_2 или газами, содержащими озонированный O_2, в присутствии щелочей при повышенной т-ре, напр. при 80° и 3 *ат*. Окисление при помощи молекулярного кислорода прерывают через 1—3 часа на 5—20 мин. и в это время продолжают окисление озонированным O_2 или газами, содержащими озонированный O_2; при этом работают под давл. 3—5 *ат*. Изопропилбензол окисляют в присутствии 0,1% Na-стеарата; образуется гидроперекись изопропилбензола. Диизопропилбензол дает при окислении моногидроперекись. В. Красева

24423 П. Способ получения оксигидроперекисей (Procédé de préparation d'hydroxyhydropéroxydes) [The Distillers Co., Ltd]. Франц. пат. 1097121, 29.06.55 [Chimie et Industrie, 1956, **75**, № 6, 1335 (франц.)]

Кислород вводят в р-цию в жидкой фазе при повышенной т-ре (60—130°) с карбинолом общей ф-лы HOC(R″) (R‴)ACH(R) (R′), где R — H, алкил или алициклич. радикал, R′, R″, R‴ — алкилы или алициклич. радикалы и A — ароматич. группировка, в которой группы —CH(R″)(R‴) и —CH(R)(R′) не находятся у соседних атомов C в одном или двух бензольных ядрах. В. Красева

24424 П. Способ получения почти или полностью обезвоженных паст органических перекисей. Малта (Verfahren zur Herstellung fast oder völlig wasserfreier Pasten organischer Peroxyde. Maltha Pieter Reinier Antonius) [Koninklijke Industrieele Maatschappij voortheen Noury & van der Lande N. V.]. Пат. ФРГ 931650, 16.08.55

При механич. смешивании водусодержащих перекисей, напр. перекиси бензоила, перекиси *n*-хлорбензоила, перекиси 2,4-дихлорбензоила, гидроперекиси циклогексанона и других с пластификаторами, напр. дибутилфталатом (I), трикрезилфосфатом или трифенилфосфатом происходит отслаивание воды, содержавшейся в перекиси. Для ускорения отделения воды к перекиси добавляют сначала 1/3 кол-ва пластификатора, необходимого для образования 50%-ной пасты, и проводят замес, предпочтительно при повышенной т-ре (до 40°). Последние следы воды удаляют под вакуумом. В механич. смесителе перемешивают в течение 15 мин. 30 *кг* перекиси бензоила, содержащей 33,3% воды, и 6,5 *кг* I, сливают отделившуюся воду, добавляют еще 13,5 *кг* I и перемешивают. Подобные пасты могут быть применены для получения синтетич. смол; при этом в процессе участвуют оба ингредиента пасты: перекись — как катализатор полимеризации, а пластификатор — как таковой. Б. Мерков

24425 П. Производство 2-оксинафталин-3-карбоновой кислоты (Manufacture of 2-hydroxynaphthalene-3-carboxylic acid) [Farbwerke Hoechs Akt.-Ges., Vorm. Meister, Lucins. & Brüning]. Англ. пат. 736476, 7.09.55

2-оксинафталин-3-карбоновую к-ту получают из фенолята щел. металла 2-оксинафталина (I, нафтол) действием CO_2; процесс может быть осуществлен в одну или в несколько стадий в присутствии гидрида щел. металла, лучше NaH. Na-производное I смешивают с небольшим кол-вом NaH и нагревают смесь в автоклаве под давлением CO_2 при т-ре до 235°. Продукт перерабатывают известными способами. В примерах указаны различные видоизменения способа. I вводят в р-цию с избытком NaH, полученное Na-производное обрабатывают CO_2. I обрабатывают р-ром NaOH, сушат, смешивают с NaH и обрабатывают CO_2. Сухое Na-производное I вводят в р-цию с CO_2, смешивают с NaH (с LiH или KH) и снова обрабатывают CO_2. Металлич. Na прибавляют к сухому Na-производному I, смесь обрабатывают H_2 под давлением, а затем вводят в р-цию с CO_2. Б. Фабричный

24426 П. Способ получения 3,5,8,10-тетрабромпирена (Procédé de préparation du 3,5,8,10-tetrabromopyrène) [Farbwerke Hoechst A. G. Vormals Meister Lucius & Brüning]. Франц. пат. 1104648, 22.11.55 [Teintex, 1956, **21**, № 8, 645 (франц.)]

Для получения указанного в-ва Br_2 в чистом виде или в виде р-ра в водн. NaBr или KBr при 70—90° вводят в р-цию с суспензией пирена (I) в воде, в присутствии небольшого кол-ва инертного р-рителя, напр. нитробензола, трихлорбензола или CCl_4. Образующуюся при р-ции HBr окисляют, напр. Cl_2, $NaClO_3$ или H_2SO_4, и полученный Br_2 возвращают в р-цию. Суспензию I в воде получают, обрабатывая I в шаровой, роликовой или вибрационной дробилке в присутствии смачивающего или диспергирующего агента, напр. алкиларилсульфоната. 3,5,8,10-тетрабромпирен, являющийся интересным полупродуктом для получения кубовых красителей, получают по этому методу с выходом 96—97%. В. Красева

24427 П. Производные флуорена (Flourene derivatives) [Miles Labs., Inc.]. Англ. пат. 736372, 7.09.55

Основания общей ф-лы (I) и их соли (R′ — алкил, *n* — число > 1, *y* — целое число, NR″ — диалкиламиногруппа или насыщ. гетероциклич. остаток) получают

р-цией 9-алкилфлуоренов с монохлоралкил-*трет*-аминами в присутствии $NaNH_2$ или конденсацией 9-алкил-9-(ω-хлоралкил)-флуорена с морфолином или другим вторичным амином. В качестве полученных солей упомянуты хлоргидрат, сульфат, бромгидрат, фосфат и

цитрат. Хлоргидрат N-[2-(9-метилфлуоренил-9)-этил]-диметиламина получают р-цией β-хлорэтилдиметиламина с продуктом р-ции 9-метилфлуорена с $NaNH_2$; аналогично получают хлоргидраты 4[3-(9-метилфлуоренил-9)-пропил]-морфолина, N-[2-(9-этил-флуоренил-9)-этил]-диметиламина, 4-[2-(9-этилфлуоренил-9)-этил]-морфолина, 1-[3-(9-этилфлуоренил-9)-пропил]-пиперидина, 4-[2-(9-метилфлуоренил-9)-1-метилэтил]-морфолина, 1-[2-(9-метилфлуоренил-9) - 1-метилэтил] - пиперидина. Приведен пример получения хлоргидрата 4-[4-(9-этилфлуоренил-9)-бутил]-морфолина кипячением 9-этил-9-(4-хлорбутил)-флуорена и морфолина в изопропиловом спирте. В. Красева

24428 П. Способ получения фуран-β-карбоновых кислот. Лейси (Verfahren zur Herstellung von Furan-β-carbonsäuren. Lacey Richard Norman) [The Distillers Co. Ltd]. Пат. ФРГ 921452, 20.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 23, 5424 (нем.)]

Ненасыщенные γ-лактоны общей ф-лы OCOC-(COR‴)C=C(R′)CH(R″), где R′, R″ и R‴ — алкил, арил или аралкил, нагревают в присутствии сильно кислого катализатора, напр. конц. HCl. Лактон 4-метилгекс-3-ен-5-ол-2-он-3-карбоновой к-ты дает 2,4,5-триметилфуран-3-карбоновую к-ту, т. пл. 130—131°. Аналогично получены 4,5-дипропил-2-метилфуран-3-карбоновая к-та, т. пл. 61°, 4,5-диундецил-2-метилфуран-3-карбоновая к-та, т. пл. 74°, 4,5-диэтил-2-метилфуран-3-карбоновая к-та, т. пл. 105—106°; 4,5-диэтил-2-метилфуран-3-карбоновая к-та, т. пл. 212°; 2,4,5-трифенилфуран-3-карбоновая к-та, т. пл. 257°. Получаемые в-ва являются полупродуктами. В. Красева

24429 П. Получение ксантенкарбоновой-9 кислоты (Preparation of xanthene-9-carboxylic acid) [Wellcome Foundation, Ltd (Burroughs Wellcome & Co. (U. S. A.), Inc.)]. Англ. пат. 734841, 10.08.55

При р-ции ксантгидрола с HCN в лед. CH_3COOH под давлением образуется 9-цианксантен (I), который при гидролизе превращается в ксантенкарбоновую-9 к-ту. Источником HCN могут служить NaCN или KCN, причем для получения HCW, помимо CH_3COOH, к реакционной смеси можно прибавить H_2SO_4. I может быть выделен и очищен перед гидролизом или гидролизован в виде неочищ. продукта. Можно проводить как кислотный, так и щел. (NaOH или KOH в спирте) гидролиз, последний предпочтительнее. Г. Швехгеймер

24430 П. Соли 7-диалкиламино-4-метилкумарина и метод их получения (7-Dialkylamino-4-methyl coumarin salts and method for preparation thereof) [General Aniline & Film Corp.]. Англ. пат. 735395, 17.08.55

Метод получения твердых, порошкообразных водорастворимых солей 7-диалкиламино-4-метилкумарина (алкил 1—2 атома С) и сильнокислых твердых сульфоновых к-т [напр., сульфонаминовой (I), нафталиндисульфоновой-1,5 (II), — 1,6 или 1,7], заключающийся в растирании 7-диметиламино-7-диэтиламино- или 7-метилэтиламино-4-метилкумарина не менее, чем со стехиометрич. кол-вом (лучше с 2—10-кратным кол-вом по весу) сульфоновой к-ты; если необходимо, нагревают во время растирания (для удаления оставшейся влаги). Исходные кумарины получают конденсацией соответствующих *м*-диалкиламинофенолов с ацетоуксусным эфиром. Даны примеры получения солей 7-диэтиламино-4-метилкумарина с I и II. Г. Швехгеймер

24431 П. Способ получения 3-окси-2-фенилцинхониновой кислоты. Хеймонс, Крон (Verfahren zur Herstellung von 3-Oxy-2-phenylcinchoninsäure. Heymons Albrecht, Croon Helmut) [Riedel-de Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 912219, 28.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10817 (нем.)]

ω-Галоидацетофенон нагревают с ацетатом щел. металла до т-ры ≥140° в среде р-рителя, не растворимого в воде, относящегося к ароматич. или гидроароматич. ряду и имеющего т-ру кипения > 140° (напр., в среде цимола). К образовавшемуся ω-ацетоксиацетофенону, не выделяя его, при нагревании и перемешивании прибавляют р-р изатина в водн. щелочи. Конечный продукт выделяют подкислением реакционной массы (напр., CH_3COOH), его т. пл. 200—202° (разл.). Б. Д.

24432 П. Способ получения новых производных пиридазина. Дрюэ (Förfarande för framställning av nya pyridaziner. Druey J.) [Ciba A.-G.]. Швед. пат. 150912, 2.08.55

Способ заключается в том, что пиридазины общей ф-лы XC=NN=C(X′)C(R″)=CR′, где X и X′ — реакционноспособные этерифицированные оксигруппы, R′ и R″ — H или низшие алкилы, вводят известным способом в р-цию с алифатич., аралифатич. или ароматич. спиртами (или фенолами). При этом обе реакционноспособные группы могут реагировать одновременно или последовательно. Б. Фабричный

24433 П. Получение 1,2-дигидропиридазиндиона-3,6. Гаррис, Шейне (Preparation of 1,2-dihydropyridazine-3,6-dione. Harris Walter D., Schoene Dwight L.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 513687, 14.06.55

1,2-дигидропиридазиндион-3,6 получают нагреванием малеиновой к-ты или ее ангидрида с солью гидразина и сильной минер. к-ты (напр., моногидразинсульфатом) в водн. среде. После охлаждения реакционной массы продукт выпадает в осадок. Б. Фабричный

24434 П. N-оксиды-N′-карбобензоксипиперазинов и метод их получения. Голдман, Вильямс (Carbobenzoxypiperazine-oxides and methods for preparing the same. Goldman Leon, Williams Richard P.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2724712, 22.11.55

Соединения общей ф-лы: $C_6H_5CH_2OC(O)NCH_2CH_2N(O)(R)CH_2CH_2$ (R — низший алкил, бензил или циклогексил) получают р-цией соответствующих N-алкил-N′-карбобензоксипиперазинов с H_2O_2 в инертных растворителях. Г. Швехгеймер

24435 П. Способ получения N-замещенных N-(γ-пиколил)-амидов троповой кислоты (Tropic acid N-substituted-N-(γ-picoly) amides and process for the manufacture thereof) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 728579, 20.04.55

N-замещенные N-(γ-пиколил)-амиды (I) общей ф-лы $C_6H_5CH(CH_2OH)CON(R)CH_2CH{=}CHCH{=}NCH{=}CH$ получают р-цией хлорангидрида троповой к-ты или его ацетильного производного с N-алкилзамещ.-(γ-пиколил)-аминами, лучше в присутствии третичного органич. основания (пиридин, триэтиламин). Продукт, содержащий ацетильную группу, отщепляет ее при гидролизе. Соответствующие соли получают р-цией продукта с к-тами, напр. HCl, HBr или H_2SO_4. Приведены примеры получения I (R—CH_3, C_2H_5, $CH_3CH{=}CH$) и их хлор- или бромгидратов. Метил-, этил- или аллил-(γ-пиколил)-амины получают р-цией 4-галоидметилпиридина с H_3CNH_2, $H_5C_2NH_2$ или $H_5C_3NH_2$ или р-цией N-(*n*-толуолсульфонил)-4-аминометилпиридина с метил-, этил- или аллилгалогенидом (или с соответствующими сульфатами) с последующим отщеплением ацильной группы от полученного продукта. В. Красева

24436 П. Способ производства оксазина. Валлерно (Procédé de fabrication d'une oxazine. Vallernaud Jeanne-Sophie). Швейц. пат. 297014, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 16, 3762 (нем.)]

Оксазин получают нагреванием 1 моля олеиновой к-ты с 1 молем триэтаноламина при 180—200° до уда-

ления 1 моля воды. Образовавшийся эфир нагревают при 230—260° до удаления второго моля воды (3 часа), при этом происходит замыкание цикла с образованием оксазина. Обработкой продукта HCOOH или CH_3COOH его превращают в соли или же сульфируют его. Продукты являются эмульгирующими и диспергирующими средствами. В. Красева

24437 П. Применение инжектора в процессе каталитического превращения углеводородов. Дегнен (Injection Mixer for Use in catalytic hydrocarbon conversion processes. Degnen William J.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2695265, 23.11.54

В процессе превращения углеводородов в присутствии мелкоизмельченного катализатора (К) закоксованный К регенерируют O_2-содержащим газом. Процесс улучшен тем, что по крайней мере часть К инжектируют из реактора в регенератор током пылевидного носителя, выходящего из сопла со скоростью, большей требуемой для распыления и переноса К. За соплом с миним. поперечным сечением помещена камера для предотвращения завихрений и обеспечения расслаивания потока мелкоизмельченных частиц. Катализатор занимает $^2/_3$ сечения камеры, а носитель $\leqslant ^1/_4$. Дана схема аппарата. Ю. Голынец

См. также: Углеводороды, синтез 24335. Изобутан, алкилирование 23100. Изобутанол, очистка 22852. Нитропарафины, св-ва 22845. Алифатич. амины, получение 22888. *н*-бутиламин, получение 22889. Индан, хлорметилирование 22971. Фенол, синтез 22928. Ароматич. нитросоед., восстановление 22956. Анилин, алкилирование 22943. *n*-толуолсульфамид, алкилирование 22967. Фуран, нитрование 22995. Хинолин, растворимость 23022; производные 23023, 23024. Акрифен, производные 23030. Кремнийорганич. соед., св-ва 23071—23083, 23104. Ферроцен, синтез 23097; св-ва 23098

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

24438. Кубовые красители. Хосода (スレン染料.細田豊), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, **14**, № 4, 72—77 (япон.)

Обзор по произ-ву, экспорту и импорту полициклич. кубовых красителей в Японии за 1952—1954 гг. Сопоставление свойств японских полициклич. красителей (так называемых «микетреновых сверхтонких») со свойствами аналогичных красителей иностранных фирм. Выпускные формы этих красителей и светопрочность их выкрасок на вискозе, винилоне и найлоне в зависимости от условий крашения. Рассмотрено получение основных полупродуктов для полициклич. кубовых красителей и некоторых тиоиндигоидов в Японии. Библ. 5 назв. В. Уфимцев

24439. Фталоцианиновые красители. Заградник (Ftalocyaninová barviva. Zahradník Miloš), Chem. průmysl., 1955, **5**, № 11, 460—463 (чеш.)

Обзор по вопросу о строении основных видов фталоцианиновых красителей, их свойств и методов получения. Библ. 8 назв. Л. Песин

24440. Получение и свойства сульфокислот фталоцианина меди. Спрысков А. А., Кобенин А. И., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 5, 196—201

Целью работы являлось получение индивидуальных моно-, ди- и трисульфокислот Cu-фталоцианина (I), измерение их светопоглощения, испытание их в крашении хлопковых волокон и разработка удобного способа получения дисульфокислоты I. Светопоглощение моно-, ди- и трисульфокислот I в водн. р-рах оказалось почти одинаковым для всех сульфокислот; дисульфонат Na обладает лучшей выбираемостью из красильной ванны при крашении хлопчатобумажной ткани. Очищ. I сульфировали 20%-ным олеумом при 65° в течение 3 час., сульфомассу выливали на лед, осадок отфильтровывали и промывали 5%-ной HCl, а затем растворяли на кипу в 1%-ном р-ре NaOH и фильтровали, фильтрат подкисляли HCl (к-той) и через 10—15 час. отфильтровывали моносульфокислоту I. 30 *г* I сульфировали 100 *мл* $ClSO_3H$ в течение 5 час. при 100°, выливали на лед, отфильтровывали, растворяли в щел. р-ре, после очистного фильтрования подкислением фильтрата HCl (к-той) выделяли дисульфокислоту I, которую очищали 3—4-кратным кипячением с разб. HCl. Аналогичным сульфированием при 145° получали трисульфокислоту I. Пропись получения дисульфоната I: К 4 ч. 30%-ного олеума при размешивании при т-ре $\leqslant 30°$ прибавляют 1 ч. I, в течение 1 часа нагревают до 80° и выдерживают при этой т-ре в течение 5 час., выливают при размешивании в 25 ч. воды, через $\geqslant 4$ часа декантируют, осадок отфильтровывают и промывают 6 ч. 3%-ной HCl, промытую пасту смешивают с 0,7 ч. 25%-ного р-ра NaCl, нейтрализуют при 80—85° кальцинированной содой (до голубого окрашивания водн. р-ра пробы) и сушат. Полученный продукт, содержит 67—70% красителя, 5—8% Na_2SO_4 и $\sim 25\%$ NaCl. В. Уфимцев

24441. Определение при помощи капельной пробы красителей, содержащих структуры *n*-фенилендиамина или *n*-нитроанилина. Фейгль, Коста-Нету (Detection of dyes possessing a *p*-phenylenediamine or a *p*-nitroaniline structure by means of spot tests. Feigl F., Costa Neto C.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1956, **72**, № 5, 239—240 (англ.)

При сплавлении основания Бандровского или азокрасителей, содержащих структуры *n*-фенилендиамина или *n*-нитроанилина, с сухой смесью HCOONa и NaOH при 210—230°, в результате восстановительного расщепления образуется *n*-фенилендиамин. При этом образовавшийся *n*-фенилендиамин возгоняется, и пары его реагируют с уксуснокислым р-ром анилина и персульфатом щел. металла с образованием индаминового красителя — фениленовый синий. Это определение может быть выполнено с применением обычной техники капельного анализа и пригодно для анализа таких красителей. Для этого определения достаточно 5—10 *мг*, как было установлено при испытании 13 подходящих красителей. В. Уфимцев

24442. Исследование спектров поглощения красителей. I. Спектры поглощения целлофановых пленок, окрашенных прямыми красителями. Исии (染料の吸收スペクトルに關する研究. 第1報. 直接染料染ロ着セフアンの吸收スペクトルについて.石井美治), 纖維學會誌, Сэньи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1954, **10**, № 7, 306—309, III (япон.; рез. англ.)

Для окраски целлофановых пленок применены конго красный, бензопурпурин 4 В и бензопурпурин 10 В, очищ. по методу Robinson. Водн. р-ры этих красителей обнаруживают отклонения от закона Бера: наибольшие у р-ра конго красного и наименьшие у бензопурпурина 10 В. Спектры поглощения этих красителей как в водн. р-рах, так и на окрашенных пленках, имеют два максимума при ~ 500 *mμ* и ~ 340 *mμ*. Положение первого максимума в водн. р-рах составляет 498 *mμ* для конго красного, 498—500 *mμ* для бензопурпурина 4 В и 513 *mμ* для бензопурпурина 10 В. Величина первого максимума на окрашенных пленках смещается в сторону более длинных волн на 18 *mμ* для интенсивно-окрашенных пленок и на 24 *mμ* для слабее окрашенных. Коэфф. поглощения на пленках значительно увеличивается сравнительно с поглощением водн. р-ров. Второй максимум, лежащий в УФ-области, не подвергается смещению. В. Уфимцев

24443 П. Азокрасители (Azo dyestuffs) [J. R. Geigy Soc. An.]. Австрал. пат. 200610, 9.02.56

Патентуются комплексные соединения тяжелых металлов общей ф-лы [R—M—R′]M′ [M—Cr или Co; M′ — катион щел. металла; R — соединенный координационной связью моноазокраситель общей ф-лы (I); R′ — соединенный координационной связью моноазокраситель общей ф-лы (II)] (A — остаток азосоставляющей ряда бензола, нафталина, 1-фенилпиразолона-5 или фениламида ацетоуксусной к-ты, сочетающийся в соседнем положении с фенольной или енольной оксигруппой; X — нитро- или алкилсульфонильная группа; У — H или неионогенный заместитель, обычный для азокрасителей). В. Уфимцев

24444 П. Азокрасители, их получение и применение (Colorants azoïques, leur préparation et leurs applications) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1102177, 4.05.55 [Bull. Inst. textil. France, 1956, № 59, 177 (франц.)]

Азокрасители пиразолонового ряда и их Cr-комплексные соединения получают сочетанием 1 моля диазосоединения 1-карбокси-2-аминобензолсульфамида ф-лы (I) (R′ — алкил, алкоксил, циклоалкил, аралкил или арил, не содержащий сульфо- или карбоксильных групп; R″—H, алкил или группа, образующая вместе с R′ и атомом N гетероциклич. остаток; причем группа—$SO_2NR'R''$ находится в пара-положении к карбоксильной или аминогруппе) с 1 молем 1-арил-3-метилпиразолона-5, не содержащего сульфо- и карбоксильных групп, и арил которого может содержать заместители. Далее полученный краситель обрабатывают в-вом, отдающим Cr (хроматом или бихроматом Na или K, тартратом Cr, Na или K). Эти красители пригодны для применения по однохромовому способу и дают на шерсти и шелке желтые окраски хорошей прочности к свету, стирке и валке. О. Славина

24445 П. Способ получения моноазокрасителей. Цоллингер, Рюгг (Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen. Zollinger Heinrich, Ruegg Rudolf) [Ciba G.]. Пат. ФРГ 883017, 13.07.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 26, 6140—6141 (нем.)]

Моноазокрасители получают сочетанием диазотированных аминов общей ф-лы $H_2N—R'(SO_2R)—NH—CO—R^2$ (R — арил или $—N(R^3)R^4$; R^1 — бензольный остаток; R^2 — бензольный остаток, содержащий ≥1 алкил с 3—8 атомами C, преимущественно в пара-положении к CO-группе; R^3 — алкил или арил; R^4 — H или алкил) с 2-нафтиламин-6-сульфокислотами в кислой среде. По описанному способу получены следующие красители (указаны диазосоставляющая, азосоставляющая и цвет выкраски на шерстяном волокне): а) 2-амино-5-(4″-*трет*-бутилбензоиламино)-4′-метил-1,1′-дифенилсульфон, 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислота (I), бордо-красный; б) 2-амино-5-(4″-*трет*-бутилбензоиламино)-1,1′-дифенилсульфон, I, бордо-красный; в) 2-амино-5-(4″-*трет*-бутилбензоиламино) - бензол-1-сульф-(циклогексил)-амид, I, сине-красный, г) 2-амино-5-(4′-*трет*-бутилбензоиламино)-бензол-1-сульфдиэтиламид (II), I, сине-красный; д) II, 2-нафтиламин-6-сульфокислота, оранжевый; е) 2-амино-5-(4″-изопропилбензоиламино)-бензол-4′-метил-1,1′-дифенилсульфон, I, сине-красный; ж) 2-амино-5-(4″-*н*-пропилбензоиламино)-бензол-4′-метил-1,1′-дифенилсульфон, I, сине-красный; з) 2-амино-5-(4′-циклогексилбензоиламино) - бензол - 1-сульф-(N-этил-N-фенил)-амид, I, сине-красный; и) 2-амино-5-(4′-*н*-пропилбензоиламино)-бензол-1-сульф-(N-этил - N-фенил)-амид, I, сине-красный; к) 2-амино-5-(4′-изопропилбензоиламино)-бензол-1-сульф-(N - этил -N-фенил)-амид, I, сине-красный. В. Уфимцев

24446 П. Моноазокрасители, их получение и применение (Colorants monoazoïques, leur préparation et leur emploi) [Ciba S. A.]. Франц. пат. 1102491, 21.10.55 [Teintex, 1956, 21, № 5, 429 (франц.)]

Способ получения моноазокрасителей сочетанием диазосоединений с азосоставляющими отличается тем, что применяют такие исходные в-ва, чтобы молекула полученного красителя содержала группу—SO_2—NH—ацил и, по крайней мере, одну группу —SO_2—$(NH)_{n-1}$—R—X (n =1 или 2; R — алифатич. остаток и X — лабильный сернистый заместитель). Получаемые таким образом красители могут иметь одну из общих ф-л Z—SO_2—O—$(CH_2)_m$—$(NH)_{n-1}$—SO_2—R′—N=N—R″—SO_2—NH—ацил или Z—SO_2—O—$(CH_2)_{n+1}$—NH—SO_2—R‴—N=N—C=C(OH)—N(R—SO_2—NH—ацил) — N=C—CH_3 (Z — алифатич. или, предпочтительно, ароматич. остаток; R′ — фенильный остаток; R″ — остаток 5-пиразолона, связанный в положении 4 с азогруппой; R‴ — нафтильный или, предпочтительно, фенильный остаток; m = 2 или 3, остаток ацила является остатком алифатич. или ароматич. сульфокислоты). Полученные красители окрашивают в нейтр. или слабокислой ванне шерсть, шелк, кожу, полиамидные и полиуретановые волокна в равномерный желтый цвет, очень прочный к свету, стирке и валке. О. Славина

24447 П. Способ получения диазоаминосоединений. Птикола, Сюро, Ро, Ришар (Verfahren zur Herstellung von Diazoamino-Derivaten. Petitcolas Pierre, Sureau Robert Fréderic Michel, Roe René Pierre Victor, Richard André Paul) [Compagnie Française des Matières Colorantes, Soc. An.]. Пат. ФРГ 938250, 26.01.56

Диазоаминосоединения получают р-цией диазо- или *бис*-диазосоединений в некислой среде с соединениями общей ф-лы $Y[C_6H_3(COOH)(NHX)\text{-}o]_2$ (X — алкил или циклоалкил, могущие быть замещ.; Y— простая связь или группы: $—CH_2—$, —CHR— и —C(R)R′—; R и R′ — подходящие органич. остатки; бензольное ядро может содержать галоиды, алкилы или алкоксилы в качестве заместителей) или их водорастворимыми солями. Полученные диазоаминосоединения характеризуются способностью легко расщепляться при нейтр. запарке. К р-ру 20 ч. 4,4′-*бис*-(метиламино)-дифенилметандикарбоновой-3,3′ к-ты в 300 ч. воды и достаточном кол-ве $NaHCO_3$ прибавляют 30 ч. соды и 20 ч. $Na_2S_2O_3$, постепенно приливают под поверхность жидкости профильтрованный диазораствор, полученный диазотированием при 0—5° суспензии 28 ч. 1-амино-4-бензоиламино-2,5-диметоксибензола в 30 объемн. ч. HCl (20° Bé) и 100 ч. воды путем прибавления 100 ч. льда и 14 объемн. ч. 50%-ного р-ра $NaNO_2$. По окончании приливания постепенно нейтрализуют р-ром NaOH до слабощел. р-ции на бумажку тиазолового желтого; когда диазосоединение перестает сочетаться, прибавляют 100 ч. NaOH (в виде чешуек) и 100 ч. NaCl; после 10—12 час. перемешивания диазоаминосоединение (полученное в виде пасты, а затем постепенно кристаллизующееся) отфильтровывают, отжимают и сушат при умеренной т-ре, выход 85%. Аналогично из 30 ч. 1-амино-4-бензоиламино-2,5-диэтоксибензола или 14 ч. 2-амино-5-хлортолуола получают с хорошим выходом диазоаминосоединение. 150 ч. N-метилантраниловой к-ты (т. пл. 173°) размешивают в 700 ч. воды,

500 объемн. ч. конц. HCl и 50 объемн. ч. 40%-ного р-ра CH_2O на холоду в течение 1 часа, постепенно нагревают и кипятят 2 часа, по охлаждении осадок отфильтровывают, промывают водой и нейтрализуют содой до фиолетовой р-ции на конго, получают 4,4′-*бис*-(метиламино)-дифенилметандикарбоновую-3,3′ к-ту, т. пл. 216°. Р-р 26 ч. 2-метокси-5-диэтилсульфамидоанилина в 100 ч. воды и 25 объемн. ч. HCl (20° Bé) после прибавления 50 ч. льда диазотируют 7 ч. $NaNO_2$, через 30 мин. диазораствор приливают под поверхность р-ра из 25 ч. 4,4′-*бис*-(β оксиэтиламино)-дифенилметандикарбоновой-3,3′ к-ты, 25 ч. соды и 100 ч. NaCl в 300 ч. воды, по окончании р-ции подщелачивают NaOH до щел. р-ции на тиазоловый желтый и прибавляют 100 ч. NaOH (в виде чешуек), диазоаминосоединение, полученное в виде пасты, а затем постепенно кристаллизующееся, отфильтровывают и сушат при умеренной т-ре, выход > 80%. Аналогично получают диазоаминосоединения из 2-амино-4-хлортолуола или 2-метил-5-диметилсульфамидоанилина и 4,4′-диглициндифенилметандикарбоновой-3,3′ к-ты. 180 ч. N-(β-оксиэтил)-антраниловой к-ты размешивают в 500 объемн. ч. конц. HCl, 250 ч. воды и 50 объемн. ч. 50%-ного р-ра CH_2O, нагревают для растворения до 60° и размешивают 24 часа при 20°, кристаллы отфильтровывают, растворяют в воде, нейтрализуют содой (конго), кристаллич. осадок отфильтровывают, промывают спиртом и сушат сначала при 100°, затем в вакууме, получают 4,4′-*бис* - (β оксиэтиламино) - дифенилметандикарбоновую-3,3′ к-ту, т. пл. 209—210°. 400 ч. N-фенилглицин-*о*-карбоновой к-ты размешивают в 1200 объемн. ч. HCl (20° Bé) и 100 ч. 30%-ного р-ра CH_2O, размешивают 12 час. при 20° и медленно при размешивании выливают в 2500 ч. воды, отфильтровывают и промывают полученную 4,4-диглициндифенилметандикарбоновую-3,3′ к-ту.

В. Уфимцев

24448 П. Дисазокрасители, их хромовые, железные и кобальтовые комплексы и их получение. Верли, Штейнеман (Disazo dyestuffs and their chromium, iron and cobalt complexes and the production thereof. Wehrli Walter, Steinemann Willy) [Sandoz A.-G.]. Канад. пат. 519265, 6.12.55

Дисазокрасители общей ф-лы (I) (R — бензольный или нафталиновый остаток; R′ — нафталиновый остаток; X — оксигруппа в орто-положении к азогруппе;

I

один Y и один Z — сульфогруппа, другой Y и другой Z — H или сульфогруппа) получают из 1 моля *о*-аминофенола или *о*-аминонафтола, 1 моля 1-амино-8-нафтолсульфокислоты и 1 моля сочетающегося нафтола, после чего полученный краситель обрабатывают металлотдающим (Cr, Fe или Co) средством. В частности, приведены: Cr- и Fe-комплексы азокрасителя строения 2-амино-4-нитрофенол-6-сульфокислота (II) (щел.) → 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота (III) → 2-нафтол-6-сульфокислота и Co-комплекс азокрасителя строения II → III → 1-нафтол-4-сульфокислота.

В. Уфимцев

24449 П. Способ получения трисазокрасителей. Флейшхауэр (Verfahren zur Herstellung von neuen Trisazofarbstoffen. Fleischhauer Richard) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 917991, 16.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 31, 7325 (нем.)]

Трисазокрасители получают сочетанием диазотированных аминодисазокрасителей общей ф-лы (I) (R и R′ — арилы; x — 1 или 2; у R′ аминогруппа находится в пара-положении к азогруппе) с ароматич. 1,3-диоксисоединениями, могущими быть частично гидрированными. Полученный трисазокраситель должен содержать 2 группы, способствующие растворению в воде, и не должен содержать нитрогрупп. Бензидин бисдиазотируют и сочетают с 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислотой, а затем с диазобензолом; к реакционному

I

р-ру прибавляют водн. р-р резорцина и получают краситель, окрашивающий волокна шерсти и хлопка или кожу в зеленовато-черный цвет. Диазотируют *п*-нитроанилин и сочетают с 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислотой, а затем с диазобензолом, затем восстанавливают нитрогруппу, диазотируют и сочетают с резорцином; получают краситель, окрашивающий волокна шерсти и хлопка в черный цвет.

В. Уфимцев

24450 П. Мероцианиновые красители, содержащие пиррольный остаток в цепи. Хеселтайн, Брукер (Merocyanine dyes containing a chain pyrryl group. Heseltine Donald W., Brooker Leslie G. S.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2719151, 27.09.55

Патентуются полиметиновые красители общей ф-лы $R—N(Z)(—CH=CH)_{n-1}—C=CH—C[—C(Z')=C(R')—N(R'')]=CH—CH=C(Z'')—C=O$, где R — алкил с 1—5 атомами C; R′—H, CH_3, C_2H_5 или моноциклич. арил бензольного ряда; R″—H, алкил с 1—12 атомами C, циклогексил или моноциклич. арил бензольного ряда; R^1 и R^2 вместе могут быть неметаллич. атомами, необходимыми для построения кольца пиридина; Z и Z″ — неметаллич. атомы, необходимые для построения гетероциклич. колец с 5 или 6 атомами в цикле; Z′ — неметаллич. атомы для построения гетероциклич. кольца ряда пиррола; *n* — 1 или 2.

Н. Спасокукоцкий

24451 П. Кубовые красители. Джонс (Vat dyestuffs. Jones L. E.) [Du Pont de Nemours & Co., E. I.]. Англ. пат. 726797, 23.03.55

Кубовые красители общей ф-лы (I) [A — одинаковые или различные группы: —CO—HN—, у которой атом N связан с атомом C в положении 1 или 2 антрахинонового ядра, причем другой атом C антрахинонового ядра связан с H, галоидом, CH_3 или CH_3S, или — группа —C(X)=N—, в которой X (O или S) и атом N связаны соответственно с атомами C в положении 1 или 2 антрахинонового ядра; Z—H, Cl, Br, метоксил, метилтио или SO_3M (M — H или щел. металл); R — H, галоид, карбоксил, бензоиламино-, метокси- или метилтиогруппа; R′ — H, Cl, Br, метоксил, метилтио-, карбоксильная группа или SO_3M; R″ — H, галоид или метилтиогруппа; краситель содержит 1—2 группы SO_3M, а каждое антрахиноновое ядро 1 группу SO_3M] окрашивают текстильные изделия в желтый цвет по кубовому способу. Эти красители получают конденсацией хлорангидрида 4,4′-азодифенил-4″,4‴-дикарбоновой к-ты с одинаковыми или различными соответственно замещ. аминоантрахинонами. Если в красителях должно содержаться оксазоловое или тиазоловое кольцо, для их получения применяют 1-хлор- или 1-бром-2-аминоантрахиноны и проводят циклизацию при нагревании до 180—220° в присутствии Cu-катализатора

и в-в, связывающих выделяющуюся к-ту. В приведенных примерах 1 моль хлорангидрида 4,4′-азодифенил-4″,4‴-дикарбоновой к-ты конденсируют с: а) 1 молем Na-соли 2-аминоантрахинон-3-сульфокислоты (II) и 1 молем 1-аминоантрахинона; б) 1 молем 1-хлор-2-аминоантрахинона (III) и 1 молем II; в) 1 молем III и 1 молем II с последующим замыканием с одной стороны оксазолового цикла при нагревании с содой, К-ацетатом, Cu-ацетатом и CuCl; г) 1 молем II и 1 молем Na-соли 1-бром-2-аминоантрахинон-3-сульфокислоты (IV) с замыканием кольца, как указано выше; д) 1 молем 1-амино-6-хлорантрахинона и 1 молем IV с последующей циклизацией; е) 1 молем II и 1 молем Na-соли 1-меркапто-2-аминоантрахинона с последующим замыканием с одной стороны тиазолового кольца; ж) 2 молями IV с последующей двусторонней циклизацией; з) 1 молем III и 1 молем К-соли 1-бром-2-аминоантрахинон-3-сульфокислоты с последующей двусторонней циклизацией; и) 2 молями Na_2-соли 1-меркапто-2-аминоантрахинон-3-сульфокислоты с последующей двусторонней циклизацией; к) 1 молем III и 1 молем Na_2-соли 1-меркапто-2-аминоантрахинон-3-сульфокислоты с последующей двусторонней циклизацией; л) 1 молем IV и 1 молем Na-соли 1-меркапто-2-аминоантрахинона с последующей двусторонней циклизацией. Приведен список аналогичных реагентов.

В. Уфимцев

24452 П. Кубовые антрахиноновые красители, их получение и применение (Nouveaux colorants anthraquinoniques pour cuve, leur préparation et leur emploi) [Ciba Soc. An.]. Франц. пат. 1103913, 8.11.55 [Teintex, 1956, **21**, № 7, 585 (франц.)]

Кубовые антрахиноновые красители общей ф-лы $H_2N—R^2—CO—NH—R'—NH—OC—R^2—NH_2$, где HN—R′—NH — остаток 5,5′-диамино-1,1′-антримидкарбазола, R^2 — антрахинонил, содержащий аминогруппу в положении 1 и CO-группу в положении 2. Эти красители окрашивают волокна шерсти, шелка, целлюлозы, регенерированной целлюлозы и полиамидов в прочные оранжевые, красный и коричневый цвета. О. Славина

24453 П. Продукты присоединения, их получение и применение (Nouveaux composés d'addition, leur préparation et leur emploi) [Ciba Soc. An.]. Франц. пат. 1103317, 2.11.55 [Teintex, 1956, **21**, № 6, 517 (франц.)]

Продукты присоединения получают р-цией соединений, отдающих остаток общей ф-лы R—Se (R — ароматич. остаток), с ненасыщ. органич. соединениями, после чего полученные продукты можно подвергнуть обработке омыливающими в-вами. Среди полученных таким образом соединений можно назвать антрахиноновые красители общей ф-лы: A—Se—CH(X)—C—(X)-(Y)OH (A — антрахинонил; один X—H, а другой X—H или органич. остаток; оба X также могут вместе представлять собой атомы, необходимые для образования цикла; Y—H или алкил). Полученные красители окрашивают ацетатные и полиамидные волокна в желтый, оранжевый и красный цвета. О. Славина

24454 П. Антрахиноназолы, содержащие в молекуле азодифенильный остаток. Дейнет (Anthraquinone azoles which carry in the molecule an azobiphenyl radical. Deinet Joseph) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2719839, 4.10.55

Патентуются не растворимые в воде антрахиноназолы общей ф-лы (I), где R—O или S; R′—H, Cl, Br, сульфогруппа или ее Na- или К-соли; R^2—Cl, окси- или аминогруппа или алкоксил с 1—18 атомами C; R^3—H, сульфогруппа или ее Na- или К-соли; одна из групп R^1 или R^3 (но не больше) есть сульфогруппа или ее Na- или К-соль. В. Уфимцев

24455 П. Способ получения γ-модификации фталоцианина, не содержащего металла (Procédé de préparation de la varieté γ de la phtalocyanine exempte de metal) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1102938, 27.10.55 [Teintex, 1956, **21**, № 5, 429 (франц.)]

Патентуется способ превращения α- и β-модификаций фталоцианина, не содержащего металла, в β-модификацию, не содержащую металла. Эта модификация более интересна, так как металлсодержащие пигменты, которые из нее получаются, имеют большую кроющую способность и более красноватый оттенок, не изменяющийся при введении в каучук в процессе вулканизации. Способ состоит в очень тонком измельчении α- и (или) β-модификаций не содержащего металла фталоцианина, некоторыми известными способами, в присутствии вспомогательного в-ва для измельчения и, иногда, диспергатора, легко удаляемого экстрагированием в конце операции. В качестве вспомогательного в-ва могут служить водн. р-р к-ты, напр. фталевой, или соли, напр. NaCl; в качестве диспергатора, напр. додецилсульфат Na. О. Славина

24456 П. Ариламиды орто-оксикарбоновых кислот, способ их получения и применение для крашения волокон и других целей. Ланц (Nouvelles arylamides d'acides orthooxy-carboxyliques, leur procédé de préparation et leur application à la coloration des fibres et autres objets. Lantz Robert) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1094847, 24.05.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 5, 973 (франц.)]

Для получения производных орто-оксикарбоновых к-т, молекула которых содержит более 2 циклич. ядер и ариламиногруппа которых замещена алкильными или алкоксильными группами; по крайней мере в двух соседних с аминогруппой положениях, конденсируют эти к-ты и их галоидные соединения с первичным ароматич. амином, замещ. по крайней мере в двух соседних с аминогруппой положениях алкильными или алкоксильными группами. О. Славина

См. также: Обзор по нафтолам AS 22979. Трифенилметановые 22833. Фотосенсибилизирующие 23061. Полиметиновые 23062. Цианиновые 23094. Фталоцианин 6877Бх. Азокрасители с канцерогенными св-вами 7557Бх. Каротиноидные пигменты 6912

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы: *О. В. Матвеева, А. И. Матецкий*

24457. Применение радиоактивных изотопов для исследования волокнистых веществ. Лупандин К. К., Текстильная пром-сть, 1955, № 10, 66—67

Приводится краткое изложение материалов конференции Британского общества красильщиков и колористов (РЖХим, 1956, 1935) по применению радиоактивных изотопов для исследования свойств волокнистых в-в и изучения некоторых вопросов технологии отделки. З. Зазулина

24458. Появление на хлопке-сырце флуоресцирующих пятен, связанных с ростом микроорганизмов. Марш, Болленбейчер, Сан-Антонио, Мерола (Observations on certain fluorescent spots in raw cotton associated with the growth of microorganisms. Marsh P. B., Bollenbacher K., San Antonio J. P., Merola G. V.), Text. Res. J., 1955, **25**, № 12, 1007—1016 (англ.)

Исследованы причины появления на ряде образцов техасского хлопка (урожая 1954 г.) пятен, обнаруживавших яркую зеленовато-желтую и белую флуоресценцию. Путем эксперим. сопоставления пятен, хроматографич. исследования и по спектрам поглощения установлено, что пятна с зеленой флуоресценцией вызваны развитием на волокнах грибковой плесени *aspergillus flavus.* Белая флуоресценция вызвана грибками *alternaria,* но может появиться и от других грибков и бактерий, поэтому наблюдения в УФ-свете не всегда могут дать однозначные результаты.

Л. Беленький

24459. **Взаимодействие хлопка с β-пропиолактоном в присутствии щелочи. Дол, Рейнхардт, Рид** (The reaction of cotton with β-propiolactone in the presence of alkali. Daul George C., Reinhardt Robert M., Reid J. David), Text. Res. J., 1955, **25,** № 4, 330—333 (англ.)

Рассмотрены условия (продолжительность, т-ра, конц-ия реагентов) проведения р-ции хлопковой целлюлозы с β-пропиолактоном без применения огнеопасных органич. р-рителей. Указанная р-ция протекает в присутствии NaOH или KOH, являющихся катализаторами р-ции. Моноэтаноламин и гидроокись триметилбензиламмония также являются катализаторами р-ции, хотя и менее активными, чем щелочи. Ди- и триэтаноламин не эффективны. Побочные продукты р-ции удаляют горячей водой. При комнатной т-ре р-ция начинается немедленно после введения щелочи и заканчивается в течение 5 мин. При пониженной т-ре р-ция протекает еще быстрее. З. Панфилова

24460. **Окисление хлопчатобумажной пряжи периодатом натрия в условиях, механически препятствующих набуханию. Невелл** (The oxidation of cotton yarn by periodate under mechanical conditions that oppose swelling. Nevell T. P.), J. Text. Inst. Trans., 1956, **47,** № 5, T287—T297 (англ.)

Исследовано влияние натяжения хлопчатобумажной пряжи (П) на процесс окисления целлюлозы периодатом натрия. При окислении П в условиях, предотвращающих ее усадку, в волокнах возникают сильные напряжения, которые обусловлены процессом набухания и приводят к уплотнению структуры П. П, окисленная под натяжением, имеет повышенную механич. прочность и жесткость по сравнению с П, обработанной окислителем в свободном состоянии. Зависимость между потерей механич. прочности П и степенью окисления целлюлозы оказалась довольно сложной, что объясняется противоположным влиянием эффекта изменения структуры П и эффекта хим. взаимодействия на механич. свойства П. Предварительно мерсеризованная под натяжением П показывает меньшее изменение структуры при окислении. Поглощение кислорода при окислении под натяжением также снижается. Изучение рентгенограмм и гигроскопич. свойств волокна указывает, что окисление в условиях, предотвращающих усадку П, приводит к меньшей дезориентации внутренней структуры волокна. К. Маркузе

24461. **Зависимость между степенью полимеризации и механическими свойствами волокон хлопка, поврежденных гипохлоритом. Паризо, Фреско** (Relation entre le degré de polymérisation et les propriétés mécaniques des fibres de coton dégradées par les hypochlorites. Parisot A., Fresco A.), Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 7—23 (франц.; рез. англ.)

Исследовано влияние многократных стандартных стирок, сопровождающихся действием NaClO, на степень полимеризации (вязкость р-ров в куприэтилендиамине) и прочность на разрыв в воздушно-сухом и увлажненном состоянии образцов хлопка двух селекционных сортов: карнак и брезил. Оба эти показателя убывают с увеличением числа стирок; скорость деградации зависит от конц-ии NaClO в отбеливающих р-рах. Прочность на разрыв в мокром состоянии убывает быстрее, чем в сухом, и становится меньше последней после определенного числа стирок, когда степень полимеризации достигает значения 600—700. Это явление связано с наличием в молекулярных цепях активных мест (1 на 600—700 глюкозных остатков), отличающихся по характеру связей от других участков волокна. Л. Беленький

24462. **Физические и химические свойства волокон кенафа** (Bimli и Mesta) **и отличие их от волокон джута. Дас, Гуха, Митра, Уэрем** (Some physical and chemical properties of Bimli and Mesta fibres and their use in differentiating them from jute. Das D. R., Guha S. K., Mitra M. K., Wareham J. F.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C) 14,** № 8, B407—B412 (англ.)

Волокна кенафа (*Hibiscus cannabinus*) внешне не отличимы от джута, но обладают худшим качеством и иногда используются для фальсификации джута. Микроскопич. анализ, влагопоглощение, хроматографич. анализ продуктов гидролиза, крепость на разрыв, крепость на закручивание не могут служить для распознавания, так как эти показатели одинаковы для этих двух видов волокон. Некоторые цветные р-ции и р-ции растворения также не обнаруживают различия, за исключением р-ции с флороглюцином и HCl и р-ции с конц. HNO_3, хотя и они иногда приводят к неправильным выводам. Для отличия волокон кенафа от джута можно использовать различие в содержании лигнина и в значении качеств. индекса волокна. Содержание лигнина в волокнах кенафа колеблется в пределах 6,3—9,6%, а в джуте в пределах 10,5—14,3%. Качеств. индекс волокна для исследованных волокон кенафа очень низок, колеблется в пределах 18,0—40,5, в то время как для исследованных образцов джута низшее значение индекса соответствует 47,6. Н. Соколова

24463. **Удерживание органических растворителей целлюлозным волокном. Гхосе, Рай-Чаудхури** (Organic solvent retention in different fibres. Ghose A., Roy Chowdhury D. K.), Sci. and Culture, 1956, **21,** № 8, 461—463 (англ.)

Исследована сорбция органич. р-рителей (C_6H_6; $C_6H_5CH_3$; $(C_2H_5)_2O$; $CHCl_3$; C_5H_5N; CH_3OH) целлюлозными волокнами (рами, индийская конопля, лен, волокно ананаса). Показано, что прочность удерживания р-рителя волокном зависит от природы р-рителя. Наиболее прочно удерживаются полярные р-рители — CH_3OH и C_5H_5N. Влага, имеющаяся в волокне, способствует проникновению р-рителя в волокно. Ю. Васильев

24464. **Окрашивание джута за счет присутствия железа. Бос** (The staining of jute by iron. Bose R. G.), Sci. and Culture, 1953, **19,** № 5, 264—265 (англ.)

Причиной сине-черной окраски, появляющейся иногда на шлихтованной пряже и тканях из джута, является образование окрашенного соединения имеющихся в волокне таннидов с железом, попадающим на волокно при шлихтовании. Источником железа являются ржавые сушильные барабаны шлихтовальных машин и железные фланцы навоев. Образованию окрашенного соединения способствует наличие в волокне влаги. При влагосодержании волокна менее 19% даже при непосредственном контакте джута с железом окрашивания не наблюдается. Для предотвращения образования окрашенных пятен рекомендуется произвести покрытие всех железных частей (напр., алюминием), с которыми соприкасается мокрая шлихтованная пряжа. Н. Соколова

24465. **Оптимальная температура шлихтования хлопчатобумажных основ. Исленtьев П. А.,** Текстильн. пром-сть, 1956, № 1, 38—40

Т-ра шлихтования хлопчатобумажных основ может быть снижена с 85 до 60° и ниже при применении клея, приготовленного из окисленного гипохлоритом модифицированного крахмала. Н. Абрамова

24466. Непрерывный метод отбеливания хлопка растворами перекиси, не содержащими силикат. Истон, Фелдман (Continuous bleaching of cottons with silicate-free peroxide solutions. Easton B. K., Feldmann P.), Text. Inds., 1955, **119**, № 12, 124—125; Text. Bull., 1956, **82**, № 1, 77—80 (англ.)

Силикат Na, применяемый для стабилизации щел. р-ров H_2O_2, имеет ряд недостатков: образование накипи, трудность отмывки образующихся силикатов Ca и Mg. Этих недостатков лишен фосфат Ca, обладающий стабилизирующим действием. Нерастворимый в воде фосфат Ca образуется при введении в ванну р-ра Na_2HPO_4 (с добавкой буферного р-ра буры). Необходимое кол-во Ca обычно содержится в хлопке и воде. Кроме того, в аппарат непрерывно добавляют небольшое кол-во р-ра $CaCl_2$; pH р-ра в аппарате колеблется в зависимости от прочих условий процессов отбеливания. О. Славина

24467. Разработка метода отбеливания тканей из волокна рами. Вайнтрауб (Opracowanie procesu bielenia tkanin ramiowych. Wajntraub J.), Przem. włókienniczy, 1955, **9**, № 9, Biul. Ist. włokiennictwa, 30 (польск.)

Кратко описан процесс отбеливания тканей из волокна рами, подобный процессу отбеливания льна, но более короткий и позволяющий при соблюдении технологич. режима получать хорошую белизну. И. Рез

24468. Применение перекиси водорода для отбеливания. Албинсон (Using hydrogen peroxide for bleaching. Albinson Ernest), Power Laundry, 1956, **94**, № 2, 120 (англ.)

Большинство смол, применяемых для несмываемой отделки тканей, имеет сродство к гипохлориту. Поэтому прачечные применяют отбеливание H_2O_2, не обладающей этим сродством. H_2O_2 не повреждает волокна при высоких т-рах и применение ее не требует спец. контроля т-ры и pH. H_2O_2 пригодна для отбеливания смешанных изделий из хлопка, шерсти, шелка, вискозы и синтетич. волокон, а также изделий (напр., полотенец, скатертей и т. п.) с цветной каймой, так как удаляет закрашивание белого поля. В Германии 80% прачечных применяет преимущественно H_2O_2, несмотря на ее более высокую стоимость по сравнению с гипохлоритом. О. Славина

24469. Результаты исследований в области текстильной промышленности в 1955 г. Голдберг (Textile research achievements in 1955. Goldberg J. B.), Canad. Text. J., 1956, **73**, № 6, 59—63; Mod. Text. Mag., 1956, **37**, № 2, 74—80 (англ.)

Обзор достижений в области крашения и отделки тканей, а также методов испытаний и приборов для их проведения. О. С.

24470. Беление, крашение и отделка текстильных материалов. Обзор достижений за 1955 г. Холл (Bleaching, dyeing and finishing. A review of technical developments during 1955. Hall A. J.), Text. Mercury and Argus, 1956, March, Suppl., 75, 77, 79, 81 (англ.)

24471. Достижения в области крашения синтетических волокон. Стерн (Progrès dans la teinture des fibres synthétiques. Stern H.), Rev. textilis, 1956, **12**, № 1, 33—34, 36, 38, 40 (франц.)

Обзор методов крашения терилена, орлона и полиамидных волокон. О. С.

24472. Отделка шелковых тканей. Космаенко (Prikaz apreture tkanina od svile. Kosmaenko ing. Konstantin), Tekstil. ind., 1955, **3**, № 1, 24—27 (сербо-хорв.; рез. франц., нем., англ.)

Рассмотрен процесс отделки шелковых и полушелковых тканей (последовательность операций, применяемые машины и материалы, рецепты аппретов). Даны технологич. схемы процессов отделки отдельных видов тканей. З. Бобырь

24473. Крашение при высокой температуре. Норбер (Bojenje na visokim temperaturama. Norbert), Tekstil. ind., 1955, **3**, № 6, 19—27 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Крашение при высоких т-рах ($> 100°$) улучшает условия и увеличивает область миграции красителей в ткани. Но при т-рах $> 80°$ давление паров р-ра увеличивается настолько, что препятствует нормальной работе центробежных насосов, почему необходимо применение избыточного давления (0,5—1,0 *ати* при 100°, 1,0—1,5 *ати* при 110°, до 2 *ати* при 120°). Высокая т-ра способствует диспергированию (до отдельных молекул), диффузии и миграции красителей, а статич. давление исключает доступ воздуха, обеспечивая устойчивость красителей, особенно восстановленных. Высокотемпературное крашение пригодно для целлюлозных волокон (штапельное волокно, искусств. шелк), шерсти и синтетич. волокон, тогда как для хлопка т-ра должна быть не выше 100°. Преимуществом высокотемпературного способа являются: экономия времени, повышение прочности окраски, расширение ассортимента красителей. Шерсть нужно окрашивать при 105—106° и при pH 6, синтетич. волокна — при 110—115°. Крашение ведется в герметич. аппарате из нержавеющей стали, который снабжен спец. расширительным сосудом, обеспечивающим нужное давление. З. Бобырь

24474. Крашение хлопчатобумажных тканей в «спокойный синий цвет» плюсованием. Цзян Жэнь-лу (安安藍染色和一浸一軋顯色法· 蔣仁路), 染化, Жаньхуа, 1954, № 95, 10—12 (кит.)

Излагается режим подготовки ткани к крашению (выявление и устранение пороков ткани, расшлихтовка, отварка, мерсеризация), условия крашения (красители, их конц-ия, температурный режим плюсования), проявление (т-ра, выбор реактива, запаривание), обезвоживание и сушка. Г. Богданов

24475. Опыты крашения хлопчатобумажной и штапельной тканей прямыми красителями. Ростовцев В. Е., Громова В. В., Текстильная пром-сть, 1955, № 12, 41—42

Показано, что некоторые прямые красители выбираются штапельной тканью больше, а другие меньше, чем хлопчатобумажной тканью. Более слабое выбирание прямых красителей штапельным волокном, возможно, объясняется пространственными затруднениями и связано с наличием у штапельного волокна «ориентационной рубашки», характеризующейся более упорядоченным и компактным расположением целлюлозных цепей. Если «ориентационную рубашку» разрыхлить обработкой ткани 10-ным р-ром NaOH при 80° в течение 10 сек., то выбираемость, напр. прямого алого возрастает почти в 2 раза. Н. Абрамова

24476. Улучшение прочностей окрасок прямыми красителями для хлопка. Лейбниц (Echtheitsverbesserungen an substantiven Baumwollfarbstoffen. Leibnitz Gerd), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 12, 1265—1267 (нем.)

Описаны обычно применяемые способы упрочнения окрасок прямыми красителями: последующая обработка солями Cu и Cr, диазотирование и сочетание на волокне, обработка CH_2O, солями Al (для получения водоотталкивающего эффекта), $CaCl_2$ (для упрочнения окрасок примулином). О. Славина

24477. Влияние аппретирования смолами на окраски тканей циба- и цибанон-красителями.— (Das Verhalten von Färbungen mit Ciba- und Cibanonfarb-

stoffen in der Kunstharzappretur.—), Z. ges. Textilind., 1956, 58, № 13, 520—523 (нем.)

Приведены качеств. показатели изменения окрасок на хлопке и вискозном волокне циба- и цибанон-красителями после аппретирования пятью различными смолами. Н. Соколова

24478. **Современные способы непрерывного крашения и тонкодисперсные кубовые красители. Виктор** (De moderue continuverfmethoden en de microdisperseerde Kuipkleurstoffen. Victor A.), Textielwezen, 1955, **11**, № 3, 41, 43, 45, 47—48, 49—50 (фламанд.)

Обзор способов и областей их применения. О. М.

24479. **Исследование по применению диаммонийфосфата в крашении дакрона и его смесей с шерстью. Спайсер** (Investigation into the use of diammonium phosphate in the dyeing of dacron and dacron wool blends. Spicer George W.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 3, 87—88 (англ.)

Буферные свойства диаммонийфосфата используют при крашении полиэфирных волокон (дакрона и его смесей с шерстью) для перевода *о*-фенилфенола из растворимой формы в нерастворимую. Приведен режим однованного крашения смесей шерсти и дакрона с применением диаммонийфосфата. З. Панфилова

24480. **О рационализации холодного крашения. Викторов П. П.**, Текстильная пром-сть, 1955, № 12, 39—41

Для повышения прочности окраски к трению, углубления интенсивности окраски и придания диазораствору устойчивости при хранении рекомендуется добавление в р-р диазосоставляющей смачивателя ОП-10 в кол-ве 1 моля на 5 молей амина. Н. Абрамова

24481. **Образование нерастворимых азокрасителей на тканях из амилана (I). Сорбция азотолов и оснований при различных условиях. Ёнэхара, Умэкагэ** (ナフトール染料によるアミランの染色. 第1報. AS属, ベース單獨における溫度と時間による吸收量の變化. 米原敏夫, 梅原成和), 東洋レーヨン株式會社集報, Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts. Toyo Rayon Co., 1955, **10**, № 1, 17—24 (япон.; рез. англ.)

При образовании нерастворимых азокрасителей на амилане обычная техника крашения, заключающаяся в пропитке ткани р-ром азотола и последующей обработке р-ром диазотированного амина, непригодна, так как в этом случае на волокне не происходит проявления красителя. При крашении амилана применяют метод, по которому волокно одновременно поглощает азотол и основание с последующим проявлением при более высокой т-ре. Предварительные исследования показали, что поведение этих соединений при поглощении весьма различно. Было проведено колич. определение поглощения амиланом разных азотолов и оснований при различных условиях для нахождения условий, при которых эти соединения поглощаются в кол-вах, необходимых для сочетания. Н. Соколова

24482. **К теории и практике применения 4-метокси-4-диазодифениламина в крашении. Блинов Б. А.** (安安藍乃鹽染色理論和實施. Блинов), 染化, Жаньхуа, 1954, № 4 (94), 10—13 (кит.)

Перевод с русского.

24483. **Крашение эстрона и ацетатного волокна. Ивасаки, Сайга** (醋酸人絹の染色について. 岩崎振一郎, 齋賀元好), 京者工藝纖維大學.纖維學部學術報告. Кёто когэй сэньи дайгаку. Сэньи гакубу гакудзюцу хококу, Bull. Fac. Text. Fibers. Kyoto Univ. Industr. Arts. and Text. Fibers, 1954, **1**, № 1, 95—98 (япон.; рез. англ.)

Авторы рассматривают процесс крашения эстрона и триацетатного волокна как образование твердого р-ра. Красители, хим. структура и полярные свойства которых способствуют образованию твердых р-ров с ацетатными волокнами (АВ), будут окрашивать эстрон и АВ. Если АВ предварительно обработать р-рителем или смесью р-рителей, которые могут образовать с ними твердый р-р, и выдержать до образования такого р-ра, они будут окрашиваться красителями, особенно указанными выше. Эти взгляды полностью подтверждены опытами по крашению нерастворимыми азокрасителями. Таким образом были получены яркие и прочные окраски эстрона и триацетатного волокна. О. Славина

24484. **Крашение и отделка тканей типа шармёз. Эрнст** (Färben und Ausrüsten von Charmeusestoffen. Ernst Walter), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 6, 591—594 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Сообщаются практич. сведения по технологии крашения и отделки тонких плотных бельевых и блузочных тканей типа шармёз, изготовляемых из вискозного, медноаммиачного и ацетатного шелка, перлона, найлона и из смесей этих волокон. Ткани из искусств. шелка окрашивают прямыми красителями или кубозолями. Ацетатный шелк и полиамидные волокна окрашивают дисперсными красителями. Необходимо производить тщательную предварительную отварку, а иногда и отбеливание ткани. Ткани из полиамидных волокон после промывки с синтетич. препаратами при 50—60° подвергают фиксации и затем окрашивают. К. Маркузе

24485. **Практические указания по крашению вискозного шелка и штапельного волокна. Фестерлинг** (Praktische Hinweise für das Färben von Reyon und Zellwolle. Festerling W.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1956, № 1, 47—49 (нем.)

Дается обзор способов крашения вискозного шелка и штапельного волокна в виде мотков, бобин с крестообразной намоткой и в виде штучных изделий. Приводятся преимущества и недостатки способов, а также причины появления брака при крашении. П. Морыганов

24486. **Крашение смесей перлона с другими волокнами. Фрю** (Färben von Perlon in Mischung mit anderen Textilien. Früh Georg), Reyon. Zellwolle und and. Chemiefasern, 1956, № 1, 44, 46, 47 (нем.)

Описаны способы крашения смесей перлона с растительными (природными и искусств.), животными волокнами и ацетатным волокном для получения однотонных и разноцветных эффектов. Указаны пригодные для этих целей красители. О. Славина

24487. **Крашение винилона. Ивасаки, Арата** (ビニロンの染色に就て. 岩崎振一郎, 荒田亮), 京都工藝纖維大學. 纖維學部學術報告, Кёто когэй сэньи дайгаку. Сэньи гакубу гакудзюцу хококу, Bull. Fac. Text. Fibers. Kyoto Univ. Industr. Arts. and Text. Fibers, 1954, **1**, № 1, 104—115 (япон.; рез. англ.)

Недостатком винилона (I) является трудность получения темных окрасок. Авторы рассматривают процесс крашения I с двух точек зрения: 1) I является эфиром, поэтому для его крашения целесообразно применять красители, имеющие хим. структуру и полярные свойства, близкие к свойствам эфира; 2) I способен образовывать твердые р-ры с р-рителем (или системой р-рителей), который по своим полярным свойствам близок к I. Такие твердые р-ры могут образовывать в свою очередь твердые р-ры с вышеуказанными красителями и, таким образом, способствовать крашению I. Обе точки зрения подтверждены соответствующими опытами, установившими легкие и простые методы крашения I некоторыми красителями. Таким образом получены яркие и прочные окраски I, особенно при применении нерастворимых азокрасителей. О. Славина

24488. Происхождение пороков, пятен и изъянов, образующихся при крашении, набивке и аппретировании, обнаружение их и средства для устранения и исправления. Колон (Origine des défauts, taches, tares, constatés en teinture, impression et aux apprêts. Leur détection: moyens mis en œuvre pour les éviter et les corriger. Colomb P.), Teintex, 1955, **20**, № 5, 358, 361, 363—364, 367; № 6, 463—464, 467, 469 (франц.)

Рассмотрены пороки, образующиеся при запаривании тканей, напечатанных кубовыми красителями (К), прочными рапидами, рапидогенами и нейтрогенами, пигментными, прямыми и хромирующимися К. Приведены проверенные на практике рецептуры и рекомендованы вспомогательные в-ва, способствующие устранению пороков. Рассмотрены пороки, получаемые при набивке тканей, вследствие неправильного выбора К, плохого растворения их и, в случае кубовых К, неправильного способа окисления. Описаны причины плохой прочности набивок к мокрым обработкам, напр. избыток взятого К. В этом случае рекомендуется применение вместо паст тонких порошков К, а также введение вспомогательных в-в, улучшающих растворимость лейкосоединений. Некоторые кубовые К требуют очень быстрого окисления, но после запаривания легко сходят с ткани. Для устранения этого недостатка набитую ткань тотчас после запаривания окисляют в горячей (70°) ванне, содержащей 3—5 *г/л* пербората Na, 2—3 *г/л* CH_3COOH 3 *г/л* фиксирующего в-ва, напр. протефикса CRW. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 40958.

О. Славина

24489. Набивка тканей с помощью сетчатых шаблонов. Чжэн Чжи-чуань (實驗篩框印花法·鄭智川), 染化, Жаньхуа, 1954, № 95, 20—21 (кит.)

Дано описание набивного стола, рам, ракли для ручной набивки и требований, предъявляемых к ним, а также фотографич. и ручного способа нанесения рисунка на шаблоны. Для приготовления светочувствительной эмульсии 50—100 *г* желатины заливают 300 *г* воды и растворяют на водяной бане. Отдельно в 100 *г* воды растворяют 40 *г* $K_2Cr_2O_7$ и подогревают. Затем р-ры смешивают и добавляют 5 *мл* аммиачной воды. В процессе набивки рекомендуется переносить шаблон с первого участка не на второй, а на третий, затем на пятый и т. д. После набивки нечетных участков переходят к набивке четных. В противном случае ткань не успевает полностью впитать печатную краску и при снятии шаблона могут образоваться сдвиги.

Г. Богданов

24490. Восстановители, применяемые при вытравной печати по красно-коричневому фону. Янь Дуй (棗紅底色雕拔接觸劑·衍兌), 染化, Жаньхуа, 1954, № 10, 12—13 (кит.)

При применении антрахинона в качестве восстановителя при вытравной печати необходима высокая степень его измельчения. Описаны способы получения антрахинона в высокодисперсном состоянии. Вместо антрахинона можно применять: индулин алый (C. J. 827), нитроализарин (C. J. 1031 и 1033), родалин 6G (C. J. 751), индантрен синий GCDN и др.

Г. Богданов

24491. Медноаммиачный способ отделки тканей из целлюлозных волокон. Набар, Падманабхан (A new cuprammonium process for the finishing of cellulosic textiles. Nabar G. M., Padmanabhan C. V.), J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1955, **18**, № 4, 187—192 (англ.)

Для придания тканям из коротковолокнистого индийского хлопка лучшего внешнего вида и устойчивого к стирке аппрета их плюсуют р-ром NaOH, затем — р-ром $CuSO_4$ и обрабатывают конц. р-ром NH_3. После короткой выдержки ткань отжимают, обрабатывают слабым р-ром H_2SO_4, промывают и сушат. Образующийся на ткани медноаммиачный р-р частично растворяет целлюлозу. Последняя в кислом р-ре вновь осаждается на ткани, увеличивая ее полноту и механич. прочность. Ткани, прошедшие такую обработку, полнее окрашиваются кубовыми красителями по суспензионному методу.

К. Маркузе

24492. Способы матирования текстильных волокон. Дебус (Verfahren zum Mattieren von textilen Faserstoffen. Debus E.), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 10, 1032—1036 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указаны три основных способа матирования волокон (В): а) матирование в процессе прядения, б) механич. или хим. воздействия на поверхность В, в) нанесение на В различных препаратов. Поверхностное матирование с обработкой ткани эмульсиями, суспензиями или осаждением на В нерастворимых пигментов (по одpopванному или двухванному способам) не дает удовлетворительных результатов. Несколько лучшие результаты достигаются при плюсовании ткани отделочными препаратами, содержащими белые пигменты. В последнее время предложены матирующие продукты, обладающие субстантивными свойствами по отношению к В, и высокодисперсные окислы для матирования В в процессе прядения. Приведена основная патентная литература по данному вопросу за период с 1929 по 1943 г.

К. Маркузе

24493. О роли поверхностноактивных веществ в крашении и промывке. Мартен (Du role des tensio-actifs dans l'industrie de la teinturerie et du nettoyage. Martin), Blanch.-teint., 1956, № 31, 62—64, 66, 68 (франц.)

24494. Свойства и применение сурьмяно-натриевой соли молочной кислоты. Се Мин-дэ (乳酸銻鈉的性能與應用·謝明德), 染化, Жаньхуа, 1954, № 10, 24—26 (кит.)

Лучшим заменителем $K(SbO)C_4H_4O_6$ (рвотного камня), применяемого в качестве закрепителя основных красителей, является сурьмяно-натриевая соль молочной к-ты (I), которая по кислотности приближается к рвотному камню. Для нормального закрепления красителя требуется в 2,4—2,5 раза больше I, чем рвотного камня. Рассматривается структура молекулы I.

Г. Богданов

24495. Коллоидно-дисперсные окислы для текстильной промышленности. Дитмар (Kolloiddisperse Oxyde für die Textilindustrie. Dithmar K.), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 11, 1134—1137 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Коллоидно-дисперсные окислы получают сжиганием газов, содержащих соответствующие элементы. Полученные в виде аэрогелей окислы представляют собою порошки с величиною частиц ниже 40 *м*μ. В настоящее время в промышленном масштабе изготовляют коллоидно-дисперсные окислы Si, Al и Ti в виде паст с т-рой замерзания от —8 до —12°, которые применяются в текстильной пром-сти. SiO_2 и Al_2O_3 применяют в отделке в смеси с соответствующими вспомогательными продуктами, для понижения склонности тканей к раздвижкам и ослабления их блеска. В отличие от SiO_2 дисперсный Al_2O_3, вследствие анионактивного характера суспензии, легко выбирается волокнами из ванны и дает устойчивые к стирке эффекты отделки. Дисперсные препараты TiO_2 находят главное применение для матирования искусств. и синтетич. волокон в процессе их прядения. Фирма Degussa выпускает следующие коллоидно-дисперсные окислы: сольтекс (SiO_2), лепандин (Al_2O_3), даротин (TiO_2). Рассмотрены свойства этих суспензий и методы их применения. См. РЖХим, 1954, 19063.

К. Маркузе

24496. Применение современной техники колориметрирования при изготовлении и применении красителей. Браун (Anwendung der modernen Technik der Kolorimetrie bei der Herstellung und der Verwendung der Farbstoffe. Braun F.), Reyon, Zellwolle und and Chemiefasern, 1954, **32**, № 7, 426—429 (нем.)

Перечислена необходимая аппаратура (спектрофотометры, фотоколориметры, красильные аппараты и т. д.), которой должна располагать хорошая колориметрич. лаборатория промышленного предприятия, и в общих чертах охарактеризованы производящиеся в ней исследовательские работы. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 9596. В. Штуцер

24497. Методы определения прочности окраски текстильных материалов.—(Les solidités de teinture. Les méthodes de controle textile.—), Ind. Text., 1956, № 835, 453—454 (франц.)

Краткое изложение принципов международной стандартизации. Л. Беленький

24498. Применение экспресс-метода для определения влаги и жира [в тканях]. Сигорский Н. И., Текстильн. пром-сть, 1956, № 7, 56

Применяется прибор «Плитка-горка», представляющий собой тонкий латунный лист размером 400 × × 400 *мм*, нагреваемый электроспиралями до ~ 200°. Испытуемый образец сильно прижимается к листу мелкой латунной сеткой и высушивается в течение 25—30 мин. (вместо 4—5 час. сушки в сушильном шкафу). Содержание жира определяется в аппарате системы Зайченко. После экстрагирования удаляют остатки эфира сушкой образца на «Плитке-горке». Процесс определения жира продолжается 30 мин., вместо 2 час. в аппарате Соклета, и требует меньшего кол-ва эфира (60 *мл* вместо 100). О. Славина

24499. Определение свободного формальдегида в обработанных смолами хлопчатобумажных тканях. Говард (Estimation of free formaldehyde in resin-treated cotton fabrics. Howard John H.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, **45**, № 3, 53, 57 (англ.)

Описан простой метод определения свободного CH_2O в обработанных смолами хлопчатобумажных тканях, основанный на р-ции кетонов и альдегидов с хлоргидратом гидроксиламина, при которой выделяется HCl в стехиометрич. кол-ве. Результаты титрования HCl щелочью рассчитывают на свободный CH_2O. Для испытания берут два образца по 2 *г* ткани, замачивают их в сосудах (емк. 250 *мл*) 25 *мл* 95%-ного этанола, добавляют по 50 *мл* воды, накрывают часовыми стеклами и оставляют стоять 20 мин., время от времени помешивая. Образцы отжимают и экстрагируют 2 раза 25 *мл* воды, каждый раз отжимая после 5 мин. экстрагирования. Экстракты смешивают и нейтрализуют потенциометрически до pH 7,0. Затем добавляют 2 *г* хлоргидрата гидроксиламина, размешивают до его растворения, оставляют стоять 30 мин., после чего титруют потенциометрически 0,1 н. NaOH до pH 3,40. О. Славина

24500 К. Химическая технология текстильных материалов. Кн. 4/2. Крашение хлопка и других целлюлозных волокон. Феликс (Chemická technologie textilní. Kn. 4/2. Barvení bavlny a buničinové stříže. Felix Václav. Praha, SNTL, 1956, 245 [5], s., il., 17.90 Kčs) (чеш.)

24501 Д. О перекисном белении и измерении степени полимеризации. Эрман (Zur Kenntnis der Peroxydbleiche und der Polymerisationsgradmessung. Ehrmann Heinrich. Diss., Techn. H., Stuttgart, 1953, 108 Bl., ill., Maschinanschr), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 13, 944 (нем.)

24502 П. Шлихтование текстильных материалов. Эйбрамсон (Sizing of textile materials. Abramson Chester C.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 509806, 1.02.55

Водн. состав для шлихтования пряжи из регенерированной целлюлозы, полученной омылением пряжи из органич. эфира целлюлозы, содержит казеин (I), триэтаноламин (II) и олеиновую к-ту (III), причем кол-во II составляет 15—20% от веса I, а кол-во III — 25—50% от веса II, напр. 22,7 *кг* I, 3,6 *кг* II и 0,9 *кг* III в 378,5 *л* воды. В состав могут входить также ~1,4 *кг* противопенящего в-ва и ~ 0,4 *кг* защитного в-ва. О. Славина

24503 П. Способ шлихтования. Россин, Скотт (Process of sizing. Rossin Elmer H., Scott Milton J.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 515063, 26.07.55

Для шлихтования основ из найлона их обрабатывают водн. р-ром (pH 2,0—5,0), содержащим 2—15 вес.% водорастворимого сополимера, 50 мол.% винилацетата и 50 мол.% малеинового ангидрида, или малеиновой к-ты или неполного алкильного эфира малеиновой к-ты, в котором алкил содержит 1—4 атома C, или смеси этих в-в. Р-р берут в кол-ве, достаточном для осаждения на основах 0,5—5% (от веса сухой пряжи) указанного сополимера. Для шлихтования можно взять также р-р, содержащий 0,01—5% полиэтиленгликоля и 2—15 вес.% сополимера 50 мол. % винилацетата и 50 мол. % малеинового ангидрида вместе с неполным метиловым эфиром малеиновой к-ты. С. Светов

24504 П. Способы беления. Мутон (Bleaching processes. Mouton Marcel) [Mathieson Chemical Corp.]. Канад. пат. 519002, 29.11.55

При отбеливании текстильных и подобных им материалов водн. р-рами хлорита рекомендуется добавлять фтористоводородную к-ту или ее кислые или нейтр. соли. Кроме соединений фтора в белящий р-р можно вводить также соединение фосфора. С. Светов

24505 П. Окрашенные текстильные материалы. Олпин, Белл (Colored textile materials. Olpin Henry C., Bell Dora L.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 519568, 13.12.55

Текстильные материалы из смесей ацетатных и полиамидных волокон красят кислотными красителями при обычной т-ре в водно-спиртовом р-ре с добавкой CH_3COOH и солей роданистоводородной к-ты. Спиртом может служить CH_3OH, C_2H_5OH или C_3H_7OH. В таком р-ре окрашиваются ацетатные волокна, а полиамидные остаются неокрашенными. Напр., ванна для растворения красителя состоит из 55—75%-ного (по весу) р-ра C_2H_5OH, содержащего 1—5% CH_3COOH и 1—5% роданистого натрия или аммония. С. Светов

24506 П. Текстильные материалы (Textile materials) [Britisch Celanese, Ltd]. Англ. пат. 737886, 5.10.55

Состав для получения легкосмываемой окраски текстильных материалов содержит прямой краситель для хлопка, связанный с водорастворимым полимером N-виниллактама, напр. полимером N-винилпирролидона, N-винил-2-пиперидона или N-винилкапролактама, сополимером двух или более N-виниллактамов, или сополимером N-виниллактама и акрилонитрила, винилхлорида, акрилата или метакрилата. Состав можно применять в виде водн. р-ра, который может также содержать минер. масло, эмульгированное триэтаноламиновой солью олеилсульфата. О. Славина

24507 П. Способы получения на текстильных изделиях рельефных рисунков (Processes for the production of pattern effects, and more especially relief effects, on textile fabrics) [Heberlein & Co., A.-G.]. Англ. пат. 736663, 14.09.55

Доп. к англ. пат. 696578 (РЖХим, 1955, 41424), предусматривающему образование рельефных узоров печатанием ткани водн. дисперсией пленкообразующих в-в с предварительным нанесением на нее осаждающих в-в. В качестве осаждающих в-в предложены свободные одно-, двух- и трехосновные алифатич., карбоновые к-ты, напр. уксусная, хлоруксусная, молочная, глюконовая, щавелевая, малоновая, янтарная, адипиновая, винная, лимонная и ароматич. к-ты, напр. дубильная к-та. С. Светов

24508 П. Стабилизация размеров изделий из полиэфирных волокон (Perfectionnements relatifs aux polyesters aromatiques) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1077282, 5.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 495 (франц.)]

Полиэтилентерефталатные волокна и изделия из них нагревают до 220—230° под натяжением, препятствующим усадке при нагревании. Непрерывные волокна и изделия должны оставаться под натяжением до полного охлаждения, штапельное волокно охлаждается в свободном виде. После нагревания волокна и изделия подвергают обработке, повышающей их мягкость. В результате тепловой обработки стабилизируются размеры и форма, повышается несминаемость и облегчается крашение волокон, особенно красителями для ацетатного шелка. А. Пакшвер

24509 П. Фосфорнокислые эфиры и их применение в текстильной промышленности. Леман, Линтнер, Вийам (Esters phosphoriques et leur application dans l'industrie des textiles. Lehmann Rene, Lintner Joseph, Williame Paul) [Bosel Maletra, Soc. Industrielle de Produits Chimiques]. Франц. пат. 1100929, 13.04.55 [Bull. Inst. text. France, 1956, № 59, 182 (франц.)]

Для придания огнестойкости тканям из хлопка и вискозных волокон применяют амид, карбамид или аммонийную соль ортофосфорной или полифосфорной к-ты, частично этерифицированной одноатомным или многоатомным спиртом. Конденсация на текстильных материалах может быть осуществлена в присутствии добавочного буфера, напр. мочевины. Получаемые продукты можно комбинировать с в-вами, имеющими другие активные группировки и дающими другие эффекты. О. Славина

24510 П. Обработка тканей высокомолекулярными соединениями. Гортвай (Treating fabrics with high polymer materials. Gortvai Alrxander F.) [United Merchants and Manifacturers Inc.]. Канад. пат. 517694, 18.10.55

Для обработки тканей применяют водн. дисперсии или р-ры высокомолекулярных соединений в конц-иях 4,5—8,2 вес. %. Для этой цели пригодны: сополимеры (I) бутадиена и акрилонитрила, полимеры (II) эфиров акриловой к-ты, формамидформальдегидные смолы (III) при молярном соотношении амида к формальдегиду 1:3, напр. 6%-ная водн. дисперсия I; дисперсия 4,5—8,2 вес. % I и 4,5—8,2 вес. % III; дисперсия 5,5—8,2 вес.% II и 4,5—8,2 вес.% III. С. Светов

24511 П. Способ защиты текстильных волокон, изделий из них и бумаги виниловыми смолами от химического и механического воздействия. Деле (Procédé de protection, par les résines vinyliques, contre les agents chimiques et mécaniques, des fibres textiles oeuvrees ou non, naturelles ou artififibres et des papiers. Delest J. N. I., m-lle). Франц. пат. 1098153, 19.07.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 157 (франц.)]

Для придания текстильным волокнам, изделиям из них и бумаге непроницаемости, противогнилостных свойств, а также для защиты от различных хим., атмосферных и механич. воздействий их пропитывают р-ром (с очень малой вязкостью) виниловой смолы в р-рителе, напр. трихлорэтилене, и затем подвергают термич. обработке. О. Славина

24512 П. Обработка текстильных материалов из регенерированной целлюлозы смолами (Resin treated regenerated cellulose) [Tootal Ltd]. Австрал. пат. 162656, 19.05.55

Текстильные ткани из регенерированных целлюлозных волокон пропитывают водн. р-ром, содержащим в-ва, способные образовать аминоальдегидную смолу, и кислый катализатор. Пропитанные изделия нагревают для образования смолы. При дополнительном нагревании в присутствии кислого катализатора в атмосфере, содержащей $\geqslant$ 20% перегретого пара, улучшается сопротивление истиранию. А. Волохина

См. также: Изучение хлопковой целлюлозы 23290. Исследование волокон шелка 23240. Диффузия красителя оранж II в найлоновое волокно 23265. Крашение полиамидного волокна рильсан 25002. Фетровые изделия из синтетич. волокон 25036. Очистка сточных вод текстильной пром-сти 24128, 24129

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

24513. Новые лекарственные вещества и новые лекарственные формы.— (New drugs.— New. forms.—), Mod. Drugs, 1955, March, 117—119, 122, 124, 126, 128—129, 131—132, 140, 142—144 (англ.)

24514. Фармацевтическая промышленность Индии. Прабху (Pharmaceutical industry in India. Prabhu V. G.), Bombay Technologist (1954—1955), 1955, **5**, March, 47—49 (англ.)

Обзор развития и современного состояния. Л. Михельсон

24515. О работе лаборатории, производящей лекарственные препараты. Лигети (Szemelvények a galenusi laboratórium munkájából. Ligeti Viktor), Gyógyszerész, 1954, **9**, № 12, 234—236 (венг.)

Для изготовления больших кол-в *Plumbum aceticum basicum solutum* 15 *кг* кристаллич. Pb-ацетата и 5 *кг* окиси свинца обливают 10 *л* горячей воды, перемешивают деревянной мешалкой, охлаждают р-р и разбавляют дистилл. водой до 70 *кг*, встряхивают и отстаивают 2 суток, после чего прозрачный р-р сливают, а остаток основательно кипятят, приливают к р-ру, хорошо встряхивают, и после оседания мути используют полученный прозрачный р-р. Для изготовления 100 *кг Syrupus hypophosphorosus compositus* готовят р-р 480 *кг* лимонной к-ты (I) вместе с другими необходимыми в-вами и сахаром, еще теплый сироп фильтруют, прибавляют тинктуру стрихнозы; р-р $FeCl_2$ готовят согласно рецептуре, фильтруют на нуче и прибавляют к фильтрату 20 *г* I (задержка гидролиза), прозрачный фильтрат прибавляют к сиропу. Для изготовления 40 *кг Solutio jodi spirituosa*, взятое по рецептуре кол-во J_2 и KJ обливают 1000 *мл* дистилл. воды, взбалтывают, после чего прибавляют ~3000 *г* спирта (II), взбалтывают и переливают в бутыль. Остатки J_2 вымывают в бутыль II, после чего р-р разбавляют недостающими кол-вами II и I. Р-р должен содержать 4,95% J_2 и иметь плотность 0,967. Г. Юдкович

24516. Дополнение к сообщению о производных барбитуровой кислоты. Вихтль (Nachtrag zum Aufsatz über Barbitursäurederivate. Wichtl M.), Österr. Apoth.-Ztg, 1954, 8, № 42, 648 (нем.)

В дополнение к предыдущему сообщению (РЖХимБх, 1955, 14085) отмечено, что в Австрии выпускаются следующие барбитураты: натриевая соль 5-этил-5-(1-метилпропил)-тиобарбитуровой к-ты (наркотион, инактин); натриевая соль 5-этил-5-(1-ме-

тилбутил)-тиобарбитуровой к-ты (тиопентал); 5,5-диэтилтиобарбитуровая к-та (седотирон). Фенилэтилбарбитуровая к-та входит в состав препаратов лиспамин, циллерон, адистонин. Г. Вигдорович

24517. **Исследование десорбции молекулярно сорбированных веществ в аппарате типа Сокслета.** Шостенко Ю. В., Мед. пром-сть СССР, 1955, № 2, 35—38

Исследована десорбция кофеина с угля в аппарате Сокслета с применением $CHCl_3$ и $ClCH_2CH_2Cl$ в качестве р-рителей. Выяснены следующие закономерности: 1) $CHCl_3$ является для кофеина лучшим десорбирующим средством, чем $ClCH_2CH_2Cl$; 2) при употреблении $CHCl_3$ соотношение между объемом угля и объемом рабочей части экстрактора (величина Б) не имеет существенного значения; при употреблении $ClCH_2CH_2Cl$ увеличение значения Б приводит к уменьшению процента извлечения; 3) для полноты десорбции число оборотов р-рителя имеет бо́льшее значение, чем их продолжительность. А. Травин

24518. **Усовершенствование производства адалина.** Бутлеровский М. А., Чернышева Е. И., Кирпеенко С. С., Мед. пром-сть, СССР, 1955, № 4, 19—20

К недостаткам технологии произ-ва адалина относятся большой расход брома (бесполезно теряется ~70% взятого брома) и весьма значительные механич. затруднения (при размешивании, выгрузке), создающиеся на промежуточных стадиях процесса вследствие образования липких масс, содержащих HPO_3. В результате внесенных изменений (омыления исходного диэтилмалонового эфира едкой щелочью с добавкой керосинового контакта, т. е. без применения спирта, получения бромангидрида диэтилбромуксусной к-ты действием брома на хлорангидрид диэтилуксусной к-ты, получаемой р-цией последней с PCl_3) улучшены условия перемешивания и выделения промежуточных продуктов, а также снижены расходные коэфф. брома (с 2,44 до 1,33) и спирта (с 2,06 до 1,4) О. Черноцов

24519. **Хроматография на бумаге алкалоидов опия.** Рейхельт (Papierchromatographie der Opium-Alkaloide. Reichelt J.), Pharmazie, 1955, **10**, № 4, 234—235 (нем.)

Разработан метод хроматографич. разделения на бумаге (пропитанной формамидом) 12 алкалоидов опия. В качестве подвижной фазы служат хлф. бзл. или смесь обоих указанных р-рителей. Детекция пятен осуществляется реактивом Драгендорфа. Разработанный метод позволяет идентифицировать алкалоиды опия в фармацевтич. препаратах и разделять некоторые смеси алкалоидов, находящихся в различных соотношениях. За исключением котарнина, апоморфина и дилаудида, все испытанные алкалоиды отделены от морфина в соотношении 1 : 40, а этилморфин, дикодид и эйкодал от кодеина в соотношении 1 : 30. Ю. Вендельштейн

24520. **Определение алкалоидов с помощью хроматографии на бумаге.** Шульц, Штраусс (Der papierchromatographische Nachweis der Alkaloide. Schultz Otto-Erich, Strauß Dieter), Arzneimittel—Forsch., 1955, **5**, № 6, 342—348 (нем.; рез. англ.)

Приведены экспериментально оправдавшие себя реактивы для опрыскивания, применяемые для определения алкалоидов (А) с помощью хроматографии на бумаге и р-ции этих реактивов. В форме таблицы показаны возможные способы идентификации отдельных А и дан обзор применяемых р-рителей, причем показаны возможности их применения для разделения и отмечены р-рители, наиболее пригодные для разделения. Рассмотрено влияние разделения смеси р-рителей на значение хроматографич. постоянной (ХП) и даны указания для вычисления ее значений. Описано разделение А при различных значениях ХП и приведены 2 примера идентификации А при близких или одинаковых значениях ХП для смеси этилморфина, апоморфина, стрихнина и теобромина и смеси кокаина, эфедрина, наркотина и папаверина. Ю. Вендельштейн

24521. **Окисленная целлюлоза в ионообмене (при определении алкалоидов).** Фриман (Oxidised cellulose in ion exchange. A preliminary note. Freeman F. M.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, **8**, № 1, 42—45 (англ.)

Применение окисленной целлюлозы (продукт окисления при помощи NO_2 большей части первичных OH-групп целлюлозы в COOH-группы, представляющий собой полиангидроглюкуроновую к-ту) в качестве ионообменного материала для определения атропина, стрихнина, хинина и кодеина, легко адсорбируемых из р-ра и быстро и количественно элюируемых. Ю. Вендельштейн

24522. **Вопросы синтеза метильных производных ксантина.** Войцеховский, Вольф (Z zagadnień syntezy pochodnych metylowych ksantyny. Wojciechowski J., Wolf J.), Przem. chem., 1954, **10**, № 6, 281—285 (польск.)

Рассмотрены хим. и экономич. аспекты разных методов получения кофеина, теобромина и теофилина. Я. Домбровский

24523. **Антибиотики в промышленности лекарственных в-в** (Antibiotikumok a gyógyszeriparban. T. P.), Müszaki élet, 1955, **10**, № 17, 7—9 (венг.)

Популярная статья. Г. Юдкович

24524. **Опыты по улучшению выходов при экстракции. Основы галеновой фармации II. Сообщение 3.** Шульц, Клоц (Versuche zur Verbesserung von Extraktionsausbeuten. Grundlagen der Galenischen Pharmazie II. 3. Mitteilung. Schultz Otto-Erich, Klotz Joachim), Arzneimittel-Forsch., 1954, **4**, № 5, 325—327 (нем.)

Установлено, что применение простого озвучивания улучшает выход при экстракции. Ультразвук не дает положительного результата. Встряхиванием достигается равномерное распределение перешедшего в р-р компонента, но специфич. влияния на выход не наблюдается. Из числа исследованных эмульгаторов и смачивающих в-в только гуммиарабик повышает выход. Сообщение 2 см. РЖХим, 1955, 41470. Л. Михельсон

24525. **Изготовление настоек в галеновых лабораториях видоизмененным методом перколяции и использование отработанного спирта.** Ямпольская М. М., Маргулис Э. Л., Городинская В. Я., Аптеч. дело, 1956, **5**, № 2, 38—40

Предложен способ приготовления настоек (I) видоизмененным методом перколяции, основанным на получении 85% перколята с последующим доведением до 100 ч. отжиманием из растительного материала. Соответственно приготовлены I ландыша, валерианы, чемерицы и полыни. Приведены в таблице результаты сравнения хим. и биологич. оценки I, полученных по методу Ф VIII и новому. Предложенный способ дает возможность расходовать спирта на 10—15% меньше, чем по методу Ф VIII, сокращает производственный цикл и уменьшает затрату рабочего времени на перколяцию. Разработан удобный, экономически выгодный метод регенерации спирта из отжатого растительного материала после изготовления из него I, отгонкой с водяным паром. Расход спирта на изготовление 100 *кг* I уменьшается при этом на 2—4 *кг* по сравнению с утвержденными нормами. Л. Михельсон

24526. Масло зверобоя. Сообщение 2. К вопросу о галенике масла зверобоя. Хагенстрём (Oleum Hyperici. 2. Mitteilung: Beitrag zur Galenik des Johanniskrautöles. Hagenström U), Scientia Pharmac., 1955, **23**, № 2, 83—88 (нем.)

Изучалась зависимость содержания гиперицина (I) при получении масла зверобоя (*Oleum Hyperici*) от влияния солнечного света и продолжительности мацерации. Установлено, что темнота и кратковременная мацерация обусловливают получение масла, бедного I. Лишь часть I, присутствующего в свежих цветах, во время мацерации при солнечном свете переходит в жирные масла. Жидкий парафин не растворяет I, твин 20 и лютрол 9 растворяют его почти количественно. Незначительные кол-ва глицерина или олеиновой к-ты не способствуют растворению, тогда как вода имеет существенное значение для образования масляных р-ров I. Сообщение 1. См. РЖХим, 1955, 31997. Л. Михельсон

24527. Об измельчении травы термопсиса. Люкшенков А. Г. Аптеч. дело, 1956, № 1, 6—9

Установлена наибольшая локализация алкалоидов в эпидермисе листьев и стеблей термопсиса. С целью изучения оптимальной степени измельчения растений, обеспечивающей наиболее эффективную экстракцию алкалоидов, проведены опыты измельчения на различных резальных машинах, причем установлено, что наилучшие результаты дает измельчение на эксцельсиоре; фрезерная корнетраворезка в меньшей степени обнажает внутренние ткани, а траворезка с возвратно-поступательным движением ножа мало нарушает структуру тканей. Ю. Вендельштейн

24528. Настойка красного перца. Янкович (Tinctura Capsici. Jankovic Alexander), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1955, **95**, № 48, 1149—1151 (нем.)

Описывается красный перец, растущий в Югославии, и приготовленная из него настойка как из целых плодов, так и из отделяемой плаценты. Наиболее целесообразно готовить настойку из плаценты, так как она содержит больше капсаицина, легче поддается обработке, дает меньшие потери спирта и дешевле. О. Магидсон

24529. Фитостерины сои. Матагрен (Soya phytosterols. Matagrin A.), Manufact. Chemish., 1955, **26**, № 5, 201—202 (англ.)

Содержание неомыляемых в бобах сои колеблется в пределах 0,6—0,9%, причем 55% составляют кристаллизующиеся твердые в-ва, большая часть которых состоит из ситостерина и сопровождающих его дегидроситостерина, стигмастерина и кампастерина. В фитостеринах (I) масла бобов сои найдена небольшая примесь ситостерил-*d*-глюкозида. Ввиду близости хим. состава I с животными стеринами и применения последних в ряде фармацевтич. препаратов, автор считает, что I, более доступные и дешевые сравнительно со стеринами, могут получить широкое применение при изготовлении мазей, косметич. препаратов, мыла, кремов и в качестве носителей сульфонамидов и инсектицидов. Большая устойчивость I позволяет применять их в широких пределах pH (2—12). Ю. В.

24530. Приготовление белой примочки ex tempore. **Джафф, Фосс** (Extemporaneous preparation of white lotion. Jaffe Jonah J., Foss Noel E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1955, **16**, № 10, 611—612 (англ.)

Предложен способ приготовления белой примочки (П), позволяющий избежать неудобств, связанных с нестойкостью сульфида калия (I). Вместо I в готовом виде применяют смесь измельченного KOH и сублимированной серы, которые заранее отвешивают в необходимом кол-ве и сохраняют до нужного момента; отдельно отвешивают и сохраняют соответствующее кол-во $ZnSO_4$. Если смесь KOH и S кипятить 3 мин. (до растворения S) с 20%-ным спиртом и прибавить к р-ру после его разбавления $ZnSO_4$, образуется П, обладающая хорошей адгезией и тонкодисперсными частицами, оседающими со скоростью 0,21 *мл* за 5 мин. (при стандарте 0,36 *мл* за 5 мин.). А. Травин

24531. Рецептура для растворов каламина. Пантл, Перринс, Уиэнд, Мартин (A proposed formula for calamine lotion. Pantle P. J., Perrins Priscilla E., Wieand Myrtle M., Martin A. N.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1954, **15**, № 7, 418—419, 448 (англ.)

Испытаны различные составы, содержащие каламин, для замены устаревшего стандартного продукта. Стабильности р-ра хорошо способствует прибавление диспергирующего в-ва, особенно 1% дарвана № 1. Предложен следующий состав: 2% Na-карбоксиметилцеллюлозы 70 средней вязкости, 0,5% твина, 20,8% ZnO, 8% каламина, 3% глицерина и воды — до необходимой конц-ии. Л. Михельсон

24532. Эмульгирующие свойства моностеаратов полиэтиленгликоля. Джонсон, Томас (Emulsifying properties of the macrogol monostearates. Johnson C. A., Thomas J. A.), Pharmac. J., 1955, **175**, № 4785, 51—54 (англ.)

Моностеараты макроголя (полиэтиленгликоля) принадлежат к числу эмульгирующих агентов, образующих весьма устойчивые эмульсии масел в воде в широких пределах конц-ии масла; преимущество следует отдать полиэтилен-600-моностеарату. Препараты на основе моностеаратов макроголей нетоксичны, в редких случаях обнаруживают несовместимость и не рекомендуются только в препаратах, содержащих фенол или резорцин в конц-иях выше 0,5%. Препараты устойчивы в течение не менее 12 месяцев, причем в период хранения в препаратах не наблюдалось появления плесени или бактерий. Ю. Вендельштейн

24533. Вещества, влияющие на улучшение вкуса, и их оценка. Затгурецкий, Переньи (Chut'ové korigenciá domáceho pôvodu a ich hodnotenie. Zathurecký L., Perényi F.), Farmácia, 1955, **24**, № 3, 66—76 (словац.; рез. русс., нем.)

Испробовано действие 19 сиропов на р-рах хлоргидрата хинина в отношении подавления горького и противного вкуса. Изучение проводилось сравнительно с маскирующим действием сиропа какао, приготовленного по Фармакопее США XIV. Найдено, что вслед за сиропом какао лучшими являются: карамелевый сироп, сироп из черной бузины, терновый сироп. О. М.

24534. Об испытании некоторых мазевых основ в связи с дополнением к Германской Фармакопее 6 или с Фармакопеей 7. Часть I. О глицеринмоностеарате и полиэтиленгликоль-сорбитан-моноолеате. Керн, Зальцман, Шеллер. Часть II. Об алкоголях шерстяного жира и мазях из них. Керн, Зальцман, Нёйвальд (Über die Prüfung einiger Salbengrundlagen, die für eine Nachtrag zum DAB. 6 bzw. füd das DAB. 7 in Frage kommen. I. Theil. Über Glycerinmonostearat and Polyäthylenglykol-Sorbitan-Monoaleat. Kern W., Salzmann O., Scheller H. II Teil. Über Wollwachsalkohole und Wollwachsalkoholsalben. Kern W., Salzmann O., Neuwald Fr.), Pharmaz. Ind., 1955, **17**, № 5, 177—178; № 6, 224—225 (нем.)

Часть I. Обсуждается проект фармакопейной статьи на глицеринмоностеарат и полиэтиленгликоль-сорбитан-моноолеат. Даны физ. свойства, испытания на чистоту, числа: йодные, кислотные, омыления и др. *Часть II.* Предлагается для ланолина новое латинское название *Alcoholes Lanae* и обсуждается проект фармакопейной статьи. Кроме описания физ. свойств,

приведено: кислотное число, число омыления, гидроксильное число и др. Дан метод колич. определения при помощи осаждения дигитонином. Описана также ланолиновая мазь (6 ч. ланолина, 10 ч. желтого вазелина, 24 ч. парафина, 60 ч. вазелинового масла) и водн. ланолин (50 ч. ланолина, 50 ч. H_2O). О. Магидсон

24535. Выделение неомицина из некоторых мазевых основ. Хилл, Бестер, Миллер (Neomycin release from selected ointment bases. Hill Wendell T., Bester John F., Miller Orville H.), Drug standards, 1955, **23**, № 3, 80—86 (англ.)

Исследовано 26 мазевых основ (разделенных на 4 группы: гидрофобные, абсорбирующие, смываемые и студни) с точки зрения выделения из них неомицина (I), совместимости I с ними и его устойчивости в комбинациях с ними. В мазях, содержащих воду, I устойчив в течение 30 дней, через 60 дней наблюдается некоторое понижение активности I. Восемь оснований (гидрофильных) оказались несовместимыми с I. Выделение I из мазей оценивалось по величине зон прекращения роста спор *Bacillus subtiles*, суспензией которых покрывалась агаровая пластинка, при соприкосновении с пластинкой мазей в течение определенного времени, в одинаковых условиях инкубации и одинаковой конц-ии I, изменялась только мазевая основа. Катионный по природе I прочнее связывается с бентонитом, эмульсиями на основе лаурилсульфата и осаждает некоторые камеди из гелей. Наибольшее выделение I наблюдалось из смываемых оснований, гелей и основ, содержащих спэн. Исследование влияния конц-ий р-ров I в р-ре фосфатного буфера с pH 7 на прекращение роста *B. subtilis* показало, что при изменении конц-ий с 5% до 0,0005% средняя площадь зон прекращения роста при инкубации в течение 12 час. при 37° уменьшается с 647 до 70 *мм*². Ю. Вендельштейн

24536. Устойчивость неомицина в различных фармацевтических препаратах. Саймон, Попино (The stability of neomycin in several pharmaceutical preparations. Simone Rose Mary, Popino Robert P.) J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 5, 275—280 (англ.)

Исследована устойчивость неомицина (I) в водн. р-рах и в различных фармацевтич. препаратах в условиях длительного хранения при 20° и при повышенных т-рах. Содержание I исследовалось биологически (с *Bacillus subtilis*); в случае смесей с другими антибиотиками р-р в смеси эфир-петр. эфир экстрагировали водой; в смесях с бацитрацином последний определялся с помощью *Micrococcus flavus*, против которых I не активен. В смесях с пенициллином последний дезактивировали пенициллиназой. В смесях с дигидрострептомицином последний определяли хим. путем, а I подвергали гидролизу с к-той и определяли образующийся фурфурол. Колебания в содержании I ±10% принимались за отсутствие потери активности I. В разб. водн. р-рах при 20° соли I устойчивы до 2 лет и не изменяют окраски; при более высоких т-рах появление окраски можно задержать прибавлением антиоксидантов и буферов с pH 6—7; применение последних обеспечивает устойчивость конц. водн. р-ров I при 20° и повышенных т-рах в течение 1—2 лет. Водн. препараты I для полосканья носоглотки устойчивы в течение не менее 1 года при 20°. В смешивающихся и не смешивающихся с водой мазях и в комбинациях с другими антибиотиками, в суспензиях и маслах I устойчив при 20° в течение 1—2 лет. Таблетки I, содержащие обычные наполнители, устойчивы в течение 2 лет при 20 и 56°. При нагревании в автоклаве при 120° р-ры I начинают обнаруживать потери I через 60 мин. автоклавирования. Сухая стерилизация сухого порошка сульфата I при 110° в течение 10 час. не дает потерь I; в препаратах с петролатумом (3,15 *мг* 1/*г*) в тех же условиях стерилизации обнаружена потеря 13% I. Ю. Вендельштейн

24537. Устойчивость гексемаля. Оландер (Hållbarheten av hexemal. Ahlander Stig), Svesk farmac. tidskr., 1956, **60**, № 9, 249—253 (швед.; рез. англ.)

Исследования показали неустойчивость при хранении гексемаля (5-этил-5-циклогексенилмалонилкарбамида) (I), причем воздействию подвергается циклогексеновое кольцо — по-видимому, при метиленовых группах, находящихся в α-положении к двойным связям, образуются гидроперекиси. Ряд образцов различной давности исследован на перекисное число (ПЧ) и процентное содержание препаратов, причем отмечено, что при возрастании ПЧ падает процентное содержание при определении последнего бромометрич. способом. При определении титрованием р-ром NaOH все образцы I, независимо от величины ПЧ, показали 99—100%-ное содержание I, поэтому ацидиметрич. титрование ни в какой мере не отражает окисления циклогексенового кольца в I. Бромометрич. метод наиболее пригоден для определения I. Исследованы таблетки I, причем долго хранившиеся оказались частично разложившимися. ПЧ и процентное содержание определено в I-Ca и гексобарбитоне (по Британской фармакопее), причем не обнаружено разложения препаратов. Ю. Вендельштейн

24538. Прописи прессованных таблеток для подкожного применения. Мацумура, Косгров, Гат (Formulas for compressed hypodermic tablets. Matsumura K., Cosgrove F. P., Cuth E. P.), Drug standards, 1955, **23**, № 3, 92—95 (англ.)

Разработаны прописи для приготовления прессованных таблеток для подкожных инъекций скополамина, дигитоксина, тиамина. В качестве наполнителей применены: лактоза, порошок сахара, 1% скользящих в-в, которые взяты в виде полиоксиэтиленмоностеарата и полиоксиэтиленлаурилового спирта. Вес таблеток 90 *мг*. Таблетки растворяют в 1 *мл* H_2O. Время распада 42—132 сек. Для прессования и распада имеет большое значение относительная влажность гранул. О. М.

24539. Изучение таблеток. I. Исследование времени распадения таблеток. Хасэгава, Икэда (錠剤の究研. 第 1 報. 錠剤の崩壊時間について. 長谷川淳, 池田憲), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 4, 359—363 (япон.; рез. англ.)

Были сделаны таблетки на одной и той же основе, но с различием в конц-ии, кол-ве и роде связывающих в-в, а также приложенного давления; изучалось влияние этих факторов на время распадения таблеток. В случае альгината Na, как связующего в-ва, таблетки не распадались в желудочном соке, но распадались в кишечном. Для таблеток сульфатиазола (норсульфазола) и бенадрила (фенамина) с альгинатом Na определялся уровень в крови, причем для сульфатиазола он был столь мал, что выделение его нельзя было проследить, для бенадрила же максим. уровень держался в течение 5—6 час. О. Магидсон

24540. Приготовление таблеток аминофиллина. Уиттет (Science papers and discussions. Preparation of aminophylline tablets. Whittet T. D.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1955, 7, № 10, 642—647 (англ.)

Таблетки аминофиллина (I) (смесь теофиллина с этилендиамином), приготовленные по стандартному методу (с увлажнением ингредиентов) при хранении окрашиваются и выделяют NH_3. Предложены 2 способа приготовления таблеток I путем (а) предварительного гранулирования влажного крахмала и талька, высушивания и последующего прессования с I и стеаратом Mg и (б) сухим прессованием всех указан-

ных в (а) ингредиентов. Приготовленные предложенными способами таблетки I при хранении их в течение 6—12 месяцев, как правило, не обнаружили изменения окраски и появления запаха NH_3. Ю. В.

24541. Растворение твердых лекарственных веществ. I. Некоторые факторы, влияющие на скорость растворения. Парротт, Уэрстер, Хигути (Investigation of drug release from solids. I. Some factors influencing the dissolution rate. Parrott Eugene L., Wurster Dale E., Higuchi T.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 5, 269—273 (англ.)

Изучение факторов, влияющих на скорость растворения таблеток бензойной к-ты, проводилось в спец. аппаратуре: в трехгорлую колбу наливали 2 *л* прокипяченной дистилл. воды, при 25° пускали в ход мешалку (550 об/мин.) и вносили таблетку, свободно плавающую при данной скорости мешалки. По истечении определенного промежутка времени таблетку извлекали, высушивали, определяли вес и измеряли диаметр (в случае сферич. таблеток) в 16 положениях. Для проверки потери в весе 25 *мл* р-ра титровали 0,01 н. р-ром NaOH (получены хорошие совпадения). Приведены физ.-хим. теоретич. предпосылки к скорости растворения и эксперим. данные о зависимости изменений объема и веса сферич. таблеток при растворении, скорости изменения радиуса таблетки в зависимости от плотности, времени полного растворения от плотности. Установлено, что скорость растворения не зависит от плотности. Полное время, необходимое для растворения всей таблетки, прямо пропорционально ее плотности. Скорость растворения таблеток уменьшается при добавлении к р-рителю различных конц-ий NaCl, Na_2SO_4 или декстрозы, причем наибольшее понижение вызывает Na_2SO_4, наименьшее NaCl. Прибавление мочевины вызывает повышение скорости растворения. Ю. Вендельштейн

24542. Изучение противоинфекционных средств в дерматологических эмульсиях. Часть II. Устойчивость в простых и сложных эмульсиях. Варма, Холл, Райзинг (A study of anti-infectives in dermatologic emulsion. II. Stability in simple and compound emulsion. Varma Krishna C., Hall Nathan A., Rising L. Wait), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 10, 611—612 (англ.)

Простые и сложные эмульсии (содержащие жиры, воски и неионизирующиеся эмульгаторы) некоторых противоинфекционных средств хранились в течение 4 недель при 24°, причем установлено, что К-пенициллин G, хлоргидрат хлортетрациклина, бацитрацин и сульфат стрептомицина быстрее инактивируются в эмульсиях, чем в водн. р-рах. Хлорамфеникол, 2,2'-дитио-*бис*-(4,6-дихлорфенол) (актамер) и 2,2'-метилен-*бис*-(3,4,6-трихлорфенол) (гексахлорофен) оказались вполне устойчивыми в условиях испытания. Часть I см. РЖХим, 1956, 66365. Ю. Вендельштейн

24543. Испытание дезинфицирующих веществ. Стедман, Кравиц, Белл (Testing disinfectants. Stedman R. L., Kravitz E., Bell H.), Soap and Chem. Specialties, 1954, **30**, № 11, 132—133, 137, 139, 152 (англ.)

Способ состоит в посеве на квадрате в 6,45 *см*² из нержавеющей стали или линолеума смеси клеток бактерий *Micrococcus pyogenes* var. aureus и *Salmonella schotmuelleri* и спор плесени *Trichophytoh intedigitale*, в сушке этого посева, добавке дезинфицирующего средства, смывании пластинок дистилл. водой и посеве последней в различных средах, после чего следует подсчет уцелевших организмов. С целью индивидуального подсчета отдельных видов микроорганизмов были найдены ингибиторы, препятствующие росту других видов. С увеличением числа опытных пластинок увеличивается точность расчетов и создается возможность достаточно точной колич. оценки дезинфицирующего средства. А. Ясный

24544. Экспериментальные данные о количественном определении *м*-аминофенола в *n*-аминосалициловой кислоте по методу Пезе. Применение для анализа фармацевтических форм. Сезера (Données expérimentales sur le dosage du m-aminophénol dans l'acide p-aminosalicylique, selon la méthode de Pesez. Application aux formes pharmaceutiques. Sezerat A.), Ann. pharmac. franc., 1955, **13**, № 5, 350—354 (франц.)

В метод Пезе колич. определения *м*-аминофенола (I) в *n*-аминосалициловой к-те (II) внесены некоторые изменения и разработаны следующие условия анализа: водн. р-р *n*-аминосалицилата натрия разбавляют до содержания 1 *мг* II в 1 *мл*. Этот р-р (5 *мл*) вводят в мерную колбу на 100 *мл*, разбавляют до 50 *мл* водой и охлаждают до 0° в течение 10 мин. Добавляют при размешивании 2 *мл* 10%-ной H_2SO_4, предварительно охлажденной, и 2 *мл* 1%-ного р-ра $NaNO_2$. Колбу оставляют во льду точно на 3 мин., затем добавляют сразу при размешивании 20 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3. Через 15 мин. выдержки при 20° колбу дополняют водой до метки. Параллельно готовят шкалу эталонных р-ров, содержащих от 1 до 25 *мл* 1%-ного р-ра I и 5 *мл* водн. р-ра II с конц-ией 0,138 *г* в 100 *мл* и проводят р-цию, как указано выше. Сравнение интенсивности окраски, полученной в испытуемом р-ре с шкалой эталонов, позволяет определять конц-ию I в II. Метод применим для анализа *n*-аминосалицилата натрия в форме таблеток и гранул. О. Славина

24545. Применение метода капельных реакций для характеристики фармацевтических продуктов. Фейгль, Силва (Application of spot test reactions to the characterization of pharmaceutical products. Feigl F., Silva E.), Drug Standards, 1955, **23**, № 4, 113—126 (англ.)

Подробно описана методика капельного анализа ряда органич. лекарственных в-в, для которых в Фармакопеях до сих пор не дано методики испытания, несмотря на их широкое распространение в практике. Определение Ca в содержащих его фармацевтич. продуктах (испытаны глицерофосфат-, глюконат-, лактат-, левулинат-, салицилат-, дибромбегенат-, креозотат-, йодбегенат-, пантотенат-, нафтолмоносульфонат-Ca и Ca-пенициллин) производят нанесением на пробу препарата капли 0,2%-ного р-ра родизоната Na(P — Na) и капли 0,5 н. NaOH, при этом появляется фиолетовое окрашивание или осадок. Препараты Ca с растворимостью в воде ниже растворимости $CaSO_4$ не дают указанной р-ции; в этом случае их сжигают и прибавляют к золе, смоченной каплей воды, каплю р-ра P — Na. Для определения Hg к пробе препарата или к остатку от выпаривания капли его р-ра прибавляют каплю водн. суспензии йодистой закисной меди, которая немедленно или через 1—2 мин. принимает красную окраску тетрайодмеркуриата закиси меди; р-ция обнаруживает 5 γ Hg. 3- и 5-валентную Sb определяют прибавлением к пробе 5%-ного водн. р-ра KJ и HCl к-ты; коричневая окраска указывает на присутствие 5-валентной Sb (выделение J_2). Свободный J_2 удаляют р-ром H_2SO_3 и к образовавшемуся растворимому в воде комплексу $H[SbJ_4]$ прибавляют каплю 0,5%-ного водн. р-ра родамина B: в присутствии 0,6 γ ясно заметен переход красного цвета красителя в красно-фиолетовый. Испытаны рвотный камень, *n*-аминофенилантимонат-Na, диэтиламино-*n*-аминофенилантимонат, Sb-тиогликоламид, Sb-тиогликолат-Na, Sb-*бис*-пирокатехин-2,4-дисульфонат-Na, N-метилглюкаминантимонат и *n*-хлорфенилстибоновая к-та. Соединения Bi дают аналогичную р-цию; при совместном присутствии соединений Sb и Bi пробу обрабатывают избытком

$(NH_4)_2S$, отфильтровывают от осадка сульфидов Bi, к фильтрату прибавляют H_2O_2 для окисления NH_4SbS_3 в $Sb(OH)_5$ и $(NH_4)_2S$ в $(NH_4)_2SO_4$ и испытывают родамином В. Для определения J в органич. соединениях пробу слегка нагревают с насыщ. водн. р-ром Br_2 в 5%-ном р-ре KBr, прибавляют твердую сульфосалициловую к-ту до обесцвечивания, остатки Br_2 удаляют нагреванием и прибавляют каплю 5%-ного р-ра KJ, содержащего 5% тиодина — в присутствии J_2 появляется синее окрашивание; описанным способом обнаружен йод в 0,1 γ йодоформа, 0,05 γ 7-йод-8-оксихинолин-5-сульфокислоте, 0,1 γ эритрозина, 0,2 γ дийодтирозина и 2,4,5,7-тетрайодфлуоресцина; положительную р-цию на J_2 дали Na-тетрайодфенолфталеин и Na_2-соль 3,5-дийод-4-пиридоксил-N-метил-2,6-дикарбоновая к-та (контрастные агенты для рентгенограмм); тиодин можно заменить крахмалом. Пробы аминофиллина или эйфиллина помещают на фильтровальную бумагу, подвергают действию паров HCl или CH_3COOH, оставляют 1—2 мин. на воздухе и наносят каплю р-ра P — Na: отщепляющаяся соль этилендиамина, содержащегося в названных препаратах, окрашивается в фиолетовый цвет; более быстрый способ — образование желтой окраски с 2,4-динитрохлорбензолом. Карбонат гваякола определяют нагреванием пробы при 170° в течение 5 мин. с каплей фенилгидразина, обработкой охлажд. продукта р-ции 5 каплями р-ра NH_3 (1 : 1) и 5 каплями 10%-ного р-ра $NiSO_4$ и 10 каплями хлф., слой которого окрашивается в красно-фиолетовый цвет при 50 γ препарата. Пробы препаратов, отщепляющих формальдегид, обрабатывают 4 каплями конц. H_2SO_4 и 1—2 *мг* твердой хромотроповой к-ты; при нагревании на водяной бане появляется интенсивное фиолетовое окрашивание. Этим способом идентифицируют метенамин (I) ($(CH_2)_6N_4$), ангидрометиленцитрат, камфорат-I и салицилат-I, холиген (N-оксиметилникотинамид); пиридиновый остаток последнего препарата определяют обработкой каплей 2%-ного р-ра KCN и конц. Br-воды, при наличии 10 γ пиридина проба желтеет вследствие образования щел. соли глутаконового диальдегида; прибавление 2 капель суспензии ацетата бензидина (к 100 *мл* насыщ. р-ра его хлоргидрата прибавляют 1 *г* ацетата Na) вызывает переход окраски в красно-фиолетовую; Na-сульфоксон, в качестве производного ронгалита, является сильным восстановителем, поэтому проба его, прибавленная к смеси насыщ. спирт. р-ра *о*- или *п*-динитробензола и конц. р-ра NH_3 вызывает сине-фиолетовую или оранжевую окраску. Аналогично идентифицируют неосальварсан (производное ронгалита, определяют 1 γ) и миосальварсан (производное формальдегид — бисульфита, чувствительность — 0,05 γ). Производные пенициллина (II) — прокаин-II-G и бензатин-II-G (бициллин) идентифицируют с помощью насыщ. при 20° водн. р-ра фосфорномолибденовой к-ты: II во всех препаратах дает синее окрашивание; прокаин-II-G дает красный осадок с р-ром *п*-диметиламинобензальдегида в CH_3COOH; бензатин-I-G определяют или выпариванием с спирт. р-ром 2,4-динитрохлорбензола (остаток растворяется в бензоле с желтым окрашиванием) или нагреванием суспензии с 1%-ным р-ром P — Na (появление красного осадка). Для определения хлоромицетина пробу слабо нагревают с 10%-ным р-ром $CaCl_2$ и порошком Zn, прибавляют 5%-ный р-р α-нафтиламина в CH_3COOH (1 : 1); после нагревания появляется фиолетовое окрашивание (чувствительность — 10 γ). Антипирин определяют обработкой пробы лед. CH_3COOH и 5%-ным р-ром $NaNO_2$ до прекращения выделения газа и прибавлением твердого HCl-нафтиламина: появляется фиолетовое окрашивание. Пирамидон, содержащий группу $N(CH_3)_2$, в отличие от антипирина, является основанием и обладает восстановительными свойствами; его определяют (а) обработкой р-ром диметилглиоксима Ni (2,3 *г* $NiSO_4$ растворяют в 300 *мл* воды, смешивают с р-ром 2,8 *г* диметилглиоксима в 300 *мл* спирта, осадок отфильтровывают) — выпадает красный осадок; чувствительность — 50 γ; (б) 5 γ препарата можно определить прибавлением к пробе капли р-ра 0,08 *г* $FeCl_3$ и 0,1 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 100 *мл* воды: появляется синее окрашивание или осадок; (в) 200 γ можно определить нагреванием на голом огне пробы с конц. H_2SO_4 и хромотроповой к-той до коричневого окрашивания; которое, по прекращении нагревания, переходит в фиолетовое; необходима контрольная проба. Все производные 8-оксихинолина идентифицируют, помещая на часовое стекло 0,2 *г* MgO или $Mg(OH)_2$ и смачивая каплей р-ра пробы в воде, спирте или эфире и т. п.— в свете кварцевой лампы появляется светло-желтая или голубая флуоресценция; чувствительность — 0,5—1 γ. При очень малом содержании испытуемых в-в все перечисленные р-ции проводят с контрольными пробами.

Ю. Вендельштейн

24546. О новой цветной реакции хлоралгидрата и ее фотометрическом использовании. Штевин, Кюмштедт (Über eine neue Farbreaktion des Chloralhydrats und ihre photometrische Auswertung. Stehwien D., Kühmstedt H.), Pharmazie, 1955, **10**, № 8, 482—485 (нем.)

Описана цветная р-ция для качеств. и колич. определения хлоралгидрата (I); образующийся краситель выделен в чистом состоянии, получена типическая кривая для определения максим. поглощения. Найдены оптимальные условия образования красителя и построена градуировочная кривая (р-ция подчиняется закону Ламберта) для фотометрич. определения содержания I. Точность и применимость метода сопоставлена с йодометрич. определением I: средняя погрешность предлагаемого метода несколько выше, чем йодометрического, но последний исключается при определении I в многочисленных препаратах, содержащих спирт, сахар и т. п., в то время как фотометрич. метод непригоден (в качестве количественного) только для препаратов I, содержащих резорцин и слизистые в-ва. В пробирке смешивают 1 *мл* испытуемого нейтр. р-ра I (конц-ия не выше 5 *мг/мл*, во избежание выпадения из р-ра образующегося красителя), 1 *мл* 1%-ного р-ра хлоргидрата диаминопиридина, 1 *мл* 40%-ного р-ра хлоргидрата гидроксиламина и 1 *мл* 1%-ной HCl, нагревают 3,5 мин. на кипящей водяной бане, охлаждают до 20° и измеряют коэфф. поглощения (параллельно с дистилл. водой); фильтр. S 53, толщина слоя 0,5 *см*. Ю. В.

24547. Усовершенствования в анализе раствора цитрата магния. Аббott, Рибер (An improved assay for magnesium citrate solution. Abbott Donald D., Reber Louis A.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 5, 287—289 (англ.)

Разработан метод определения Mg и общего содержания лимонной к-ты (I) в р-рах цитрата Mg (II), вполне сравнимый по точности определения с методом фармакопеи США, но значительно сокращающий время выполнения. Освобожденные от CO_2 10 *мл* испытуемого р-ра II разбавляют водой до 100 *мл*. К 25 *мл* разб. р-ра прибавляют 50 *мл* р-ра Na_2-соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (III) (10 *г* III растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*; к 25 *мл* стандартного р-ра $MgSO_4$, содержащего 1 *мг* Mg в 1 *мл*, причем содержание Mg устанавливают любым способом, напр. с помощью оксихинолина, прибавляют 50 *мл* р-ра III, через 10 мин. прибавляют 20 *мл* буферного р-ра, содержащего в 1 *л* 67,5 *г* NH_4Cl и 570 *мл* конц. NH_4OH и оттитровывают избыток р-ра III с помощью стандартного р-ра $MgSO_4$ в присутствии 2 капель версенатного индикатора до перехода синей окраски в красную), через 10 мин. прибавляют 20 *мл* буферного р-ра и оттитровы-

вают избыток **III** как указано выше (попытки прямого титрования не дали положительных результатов). Для определения **I** 25 *мл* указанного выше разб. р-ра **II** нагревают до кипения и пропускают через колонку длиной 300 *мм*, диам. 8 *мм*, наполненную 5 *г* амберлита IR-120 (H) и промытую водой (скорость — 80—100 капель в 1 мин.), промывают дважды по 25 *мл* горячей воды, собранную вытекающую из колонки жидкость охлаждают и титруют 0,1 н. NaOH, в присутствии фенолфталеина. Каждый *мл* р-ра NaOH эквивалентен 7,005 *г* лимонной к-ты. Ю. Вендельштейн

24548. Химический способ определения кальциферола в фармакопейных препаратах. Стросс, Брили (The chemical estimation of calciferol in pharmacopoeial preparations. Stross P. S., Brealey L.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1955, 7, № 10, 739—754 (англ.)

Предложен способ определения кальциферола в ряде препаратов (таблетки и р-ры) с помощью реактива Нилда — $SbCl_3$-ацетилхлорида; сопоставлены результаты, полученные предложенным методом (совпадающие с биологич. испытаниями), с результатами спектрофотометрич. и инфракрасного способов определения. Описан хроматографич. способ очистки разложившегося кальциферола. Ю. Вендельштейн

24549. Лекарственные средства растительного происхождения в фармакопеях некоторых стран. Блажек (Vegetabilní materia madica a jeji zastoupeni v některých lékopisech. Blažek Zdeněk), Časop. lékažů českých, 1956, 95, № 36, 996—998 (чеш.)

24550. Новые усовершенствования «фармакопейных» методов анализа дезинфицирующих средств, предложенные США. Кларман (Recent U. S. developments in the «official»testing of disinfectants. Klarmann Emil G.), Manufact. Chemist, 1955, 26, № 2, 51—55 (англ.)

Дан обзор ряда методов анализа дезинфицирующих средств, применяемых в Великобритании и США. Указывается, что общепринятый способ определения фенольного коэфф. не всегда дает правильные результаты. Л. Михельсон

24551 К. Технология лекарственных форм. Учебник для фармацевт. училищ. Розенцвейг П. Э. М., Медгиз, 1956, 348 стр., илл., 5 руб.

24552 П. Производство N′-ацилсульфамида из сульфамидов. Сэкия (スルフアミンよりのN₁アシルスルフアミンの製造方法 · 關屋延雄) [山之内製薬株式會社, [Yamanouchi Seiyaku Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 829, 18.02.54

Сульфамид растворяют или диспергируют в смеси H_2SO_4 и хлорсульфоновой к-т (или в хлорсульфоновой к-те), при т-ре ниже 50° постепенно добавляют карбоновую к-ту алифатич. или ароматич. ряда; в ходе р-ции селективно ацилируют аминогруппу (— SO_2NH_2) и получают N′-ацилсульфамид. 175 ч. H_2SO_4 смешивают с 260 ч. хлорсульфоновой к-ты и, поддерживая т-ру не более 40°, с помощью внешнего охлаждения, добавляют при помешивании 172 ч. сухого сульфамида. Затем при 40° по каплям добавляют 120 ч. лед. CH_3COOH, продолжают размешивание при т-ре 50° в течение 1 часа. Р-р, охлажд. до 30°, вливают в 2000 ч. ледяной воды, отфильтровывают нерастворившееся, добавляя лед, поддерживают т-ру до 30° и нейтрализуют р-ром NaOH до pH 3,4 и получают 180 ч. кристаллич. N′-ацетилсульфамида. В. Гужавин

24553 П. Способ получения 5-диазобарбитуровой кислоты. Фишер (Verfahren zur Herstellung von 5-Diazo-barbitursäure. Fischer Franz Gottwalt). Пат. ФРГ 930564, 18.07.55

Применяемую в качестве промежуточного продукта для синтеза лекарственных средств 5-диазобарбитуровую к-ту ф-лы OCNHCONHC(O⁻)═C—⁺N≡N (I) (цикл: O͟C…C) получают р-цией 5-аминоурацилсульфокислоты-4 ф-лы OCNHCONH—C(SO_3H)═C—NH_2 (II) (цикл: O͟C…C) с HNO_2 или HNO_3. 8,3 *г* **II**, увлажненной 7 *мл* воды, после прибавления нескольких кристалликов $NaNO_2$, смешивают при охлаждении с 6 *мл* 67%-ной HNO_3 (при этом повышение т-ры до 60° почти не отражается на выходах); разбавляют 8 *мл* воды, охлаждают льдом, отфильтровывают и промывают водой **I**, выход 80—85%; при быстром нагревании ее в медном блоке при ~ 255° происходит растрескивание кристаллов, при 270° — плавление с сильным выделением газов и разложением. В. Уфимцев

24554 П. Производные амидов никотиновой кислоты. Зутер, Хабихт, Кюндиг (Derivatives of nicotinic acid amides. Suter Hans, Habicht Ernst, Kündig Werner), [Cilag Ltd.]. Пат. США 2712014, 28.06.55

Предлагаются замещ. амиды никотиновой к-ты общей ф-лы (I). X — алкилен с 2—4 атомами C. Y — низ-

(3-пиридил)—CO—N(YX)—CH(C_6H_5)—$CH_2C_6H_5$ I

комолекулярный диалкиламин, N — пиперидино- или N-морфолинорадикал. О. Магидсон

24555 П. Способ получения производных гидразида изоникотиновой кислоты, содержащих остатки жирных кислот с длинными цепями. Рише, Хильгетаг, Мартини, Мюкке (Verfahren zur Herstellung von langkettigen Fettsäurederivaten des Isonicotinsäurehydrazids. Rieche Alfred, Hilgetag Günter, Martini Anna-Elisabeth, Mücke Horst) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 10820, 28.11.55

При длительном применении гидразида изоникотиновой к-ты (**I**) и его известных до сих пор производных в качестве туберкулостатич. средств обнаруживается резистентность к **I**. Патентуются производные **I** с длинными цепями алифатич. к-т, которые при отсутствии токсичности, активнее **I** к резистентным формам. Указанные производные получают действием **I** на хлорангидриды алифатич. к-т [напр., хлорангидрид ундециленовой к-ты (**II**)] с длинными цепями или взаимодействием хлорангидрида изоникотиновой к-ты (**III**) с гидразидами алифатич. к-т [напр., гидразидом ундециленовой к-ты (**IV**)] в присутствии в-в, связывающих HCl. Примеры: а) к суспензии 13,7 *г* **I** в 30 *мл* пиридина прибавляют по каплям при размешивании 20,2 *г* **II**; при саморазогревании суспензия постепенно нацело растворяется; в течение короткого времени слабо нагревают и осаждают образовавшийся 1-(изоникотинил)-2-(ундециленил)-гидразин выливанием в 300—500 *мл* воды, отсасывают и промывают водой. Продукт не растворим в воде, легко растворим в спирте, кристаллизуется из бензола. Для переосаждения продукт растворяют в метаноле и осаждают водой; т. пл. 112°, выход 80—90% теории; б) пиридин в примере «а» заменяют 40 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, разбавленного 40 *мл* воды; выход 80%; в) 19,8 *г* **I** растворяют в 60 *мл* пиридина и медленно прибавляют 13,5 *г* **III**, далее поступают как в «а»; выход 80%; г) к р-ру 13,7 *г* **I** в 50 *мл* пиридина прибавляют по каплям р-р 30,2 *г* хлорангидрида стеариновой к-ты в 50 *мл* CCl_4, по окончании р-ции нагревают для удаления CCl_4, выливают в воду, выделившийся 1-(изоникотинил)-2-(стеарил)-гидразин отсасывают, промывают водой и кристаллизуют из метанола; т. пл. 113°, выход 80—85% теории. Ю. Вендельштейн

24556 П. Способ получения основных уретанов. Боте, Вундерлих (Verfahren zur Herstellung von

basischen Urethanen. Bothe Horst, Wunderlich Helmut). Пат. ГДР 10739, 14.11.55

В процессе получения основных уретанов общей ф-лы $(R^1)(R^2)NCOO(R^3)(R)$, где R^1 и R^2 — ароматич. или гетероциклич. системы колец, в данном случае замещ. алкилом, оксиалкилом или галоидом, которые могут быть связаны непосредственно или через промежуточный атом с третьей кольцевой системой, R^3 — алкилен не менее, чем с 2 атомами C и R — вторичная аминогруппа общей ф-лы $N(R^4)(R^5)$, где R^4 и R^5 — алифатич. заместители, которые могут быть связаны между собой в кольцо непосредственно или через новый атом, р-цию исходных в-в [предпочтительно хлорангидрида фентиазинкарбоновой к-ты (**I**)] с основным спиртом проводят в отсутствие р-рителя, в короткий промежуток времени, при т-ре 40—110°, причем, для образования соли минер. к-ты и основного эфира, реакционную массу размешивают в воде или 2 н. минер. к-те. Примеры: *а*) 500 *г* **I** и 360 *г* диметиламиноэтанола смешивают на холоду и нагревают без мешалки; с 50° начинается р-ция, не носящая бурного характера, т-ру постепенно повышают до 110° при общей продолжительности р-ции 30 мин. Теплую, вязкую массу выливают в 800 *мл* воды и тотчас обрабатывают эфиром; пропусканием сухого HCl в эфирный экстракт осаждают хлоргидрат сырого продукта, т. пл. 206—210°, после перекристаллизации 212—214°, с выходом 80—90% теории на **I**; *б*) р-цию проводят как в примере *а*, но с размешиванием 30 мин. с 800 *мл* 2 н. р-ра HCl и, без кристаллизации, получают 90—95% на **I** продукта с т. пл. 212—213°; *в*) р-цию проводят как в *б*, размешивают 1 час с 800 *мл* воды и получают 90% на **I** продукта, т. пл. 212—213°; *г*) проводят р-цию как в *б*, получают из 250 *г* **I** и 234 *г* диэтиламиноэтанола 90%-ный выход хлоргидрата β-диэтиламиноэтилового эфира фентиазинкарбоновой к-ты, т. пл. 168—170°. Ю. В.

24557 П. Способ получения фармакологически активных четверичных аммониевых соединений. Наута, Хармс (Verfahren zur Herstellung von pharmakologisch wirksamen quaternären Stickstoff-Verbindungen. Nauta Thomas, Harms August Franciscus) [N. V. Koninklijke Pharmaceutische Fabrieken v/h Brocades-Stheeman & Pharmacia]. Пат. ФРГ 909811, 26.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3201 (нем.)]

Указанные соединения, обладающие бактерицидными, спазмолитич. антигистаминными и поверхностно-активными свойствами, общей ф-лы $[(R^1)(R^2)(R^3)CN{+}\text{-}(R^4)(R^5)(R^6)(OH)]R$ (R — атом галоида, R^1 и R^2—H или замещ. арил, R^3 — замещ. арил, R^4 и R^5 — алкилы, которые с N могут образовать гетероциклич. кольцо, R^6 — алкилен) получают р-цией соединений ф-лы $(R^1)(R^2)(R^3)CR$ с диалкилалканоламином ф-лы $(R^4)\text{-}(R^5)N\cdot R^6OH$ или действием окиси алкилена или алкиленгалоидгидрина на соединение ф-лы $(R^1)(R^2)(R^3)\text{-}CNHR^4$ и обработкой продукта р-ции алкилирующим в-вом для превращения в четвертичное соединение, или взаимодействием 1 моля окиси алкилена или алкиленгалоидгидрина с соединением ф-лы $(R^1)(R^2)(R^3)\text{-}CNH_2$ и алкилированием продукта р-ции для замещения атома H при атоме N на алкил и одновременного превращения в четвертичное соединение; р-ция может быть также осуществлена действием алканоламина ф-лы H_2NR^4OH на соединение ф-лы $(R^1)(R^2)(R^3)CR$ и алкилированием продукта р-ции, как в предыдущем случае, или обработкой соединения ф-лы $(R^1)(R^2)(R^3)\text{-}CNHR^6OH$ алкилирующим в-вом для замещения атома H при атоме N алкилом и одновременного превращения в четверичное соединение. В примерах производные диметил-(2-оксиэтила) (**I**): **I**-бензгидриламмоний-хлорид (аммоний-хлорид-**II**), из бензгидрилхлорида и диметиламиноэтанола, т. пл. 129—132°; аналогично получают **I**-(4-метилбензгидрил)-**II**, т. пл. 95—99°; **I**-(4-хлорбензгидрил)-**II**, т. пл. 106—110°; **I**-(4-метоксибензгидрил)-**II**, т. пл. 85—90°; **I**-(2-метилбензгидрил)-**II**, т.пл. 116—120°; **I**-(3-метилбензгидрил)-**II**, т. пл. 155—158°. Ю. Вендельштейн

24558 П. Способ получения четвертичных аммониевых соединений *бис*-аминоалкоксиалканов (Verfahren zur Herstellung einer quaternären Ammoniumverbindung eines Bisaminoalkoxy-alkanes) [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 293927—293945, 4.01.54, 295905, 16.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1096 (нем.)]

В доп. к швейц. пат. 290449 (РЖХим, 1956, 5033) указанные соединения, имеющие значение как лекарственные в-ва, получают взаимодействием 1 моля *бис*-(диалкиламиноалкокси)-алкана с 2 молями алкилгалогенида. 1,10-*бис*-(β-диметиламиноэтокси) декан с C_3H_7Br в ацетоне при 100° дает 1,10-*бис*-(β-диметилпропиламмонийэтокси) декандибромид, т. пл. 120°. Аналогично получены: 1,10-*бис*-(β-триэтиламмонийэтокси) декандийодид, т. пл. 103°; 1,10-*бис*-(β-триэтиламмонийэтокси) декандибромид, т. пл. 158°; 1,10-*бис*-(β-диметилэтиламмонийэтокси)декандийодид, т. пл. 95°; 1,10-*бис*-(β-N-этилпиперидинийэтокси) декандийодид, т. пл. 112°; 1,10-*бис*-(β-N-этилпирролидинийэтокси) декандийодид, т. пл. 79—80°; 1,10-*бис*-(γ-триэтиламмонийпропилокси-декандийодид, т. пл. 90—91°; 1,10-*бис*-(δ-триэтиламмонийбутилокси) декандийодид, т. пл. 99°; 1,9-*бис*-(β-триэтиламмонийэтокси) нонандийодид, т. пл. 123—125°; 1,4-*бис*-(β-триметиламмонийэтокси)бутандийодид, т. пл. 235°; 1,10-*бис*-(β-триметиламмонийэтокси)декандибромид, т. пл. 192—193°; 1,10-*бис*-(β-триметиламмонийэтокси-декандийодид, т. пл. 151°; 1,8-*бис*-(γ-триэтиламмонийпропилокси)октандийодид, т. пл. 97—98°; 1,6 - *бис* - (δ -триэтиламмонийбутилокси)гександийодид, т. пл. 99°; 1,10-*бис*-(γ-триметиламмонийпропилокси) декандийодид, т. пл. 148—150°; 1,8-*бис*-(β-триэтиламмонийэтокси) октандийодид, т. пл. 111—112°; 1,9-*бис*-(β-триметиламмонийэтокси)нонандийодид, т. пл. 110—111°; 1,10-*бис*-(β-диметилбутиламмонийэтокси) декандибромид, т.пл. 148—149°; 1,10-*бис*-(β-диметилэтиламмонийэтокси) декандийодид, т. пл. 95°; 1,10-*бис*-(β-диметилпропиламмонийэтокси) декандибромид, т. пл. 120°. О. Магидсон

24559 П. Несимметричные α, ω-*бис*-(триалкиламмониевые) соли тиаалканов и их получение (Unsymmetrical α, ω-bis-(trialkyl-ammonium)-thia-alkane salts and the manufacture thereof) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 698701, 21.10.53

Предложен α,ω-*бис*-(триалкиламмониевые соли)-тиаалканов (**I**) общей ф-лы $[(R(R^1)(R^2)N{-}R^5{-}S{-}R^6{-}{-}N(R^3)(R^4)R]^{2+}2X^{2-}$ [R — алкил; R^1, R^2, R^3 и R^4 — C_{1-4}-алкил или вместе с атомом N замкнуты в пиперидиновый или морфолиновый цикл; R^5 и R^6 — различные алкилены с прямой или разветвленной цепью, содержащие не меньше 2 атомов C в каждой, и в обеих цепях вместе 4—14 атомов C (не считая атомов C боковых цепей); X — одновалентный анион минер. к-ты (кроме HF) или их алкильного эфира]. **I** получают конденсацией соответствующих диалкиламино-пиперидино-или-морфолино-алкилгалогенидов с диалкиламино-пиперидино-или-морфолино-алкилтиолами в присутствии щел. конденсирующих средств. Полученные продукты превращают в четвертичные аммониевые соли обработкой алкильными эфирами минер. к-т или конденсацией соответствующих галоидных четвертичных солей и меркаптолов. Последний метод не имеет преимуществ, так как затруднен необходимостью разделения различных солей. Указано получение **I** в форме хлоргидратов, бромгидратов, йодгидратов и метиловых и этиловых эфиров серной к-ты; в качестве конденсирующих средств применяют алкоголяты щел.

металлов, напр., метилат и этилат Na; конденсацию (с применением свободных оснований и тиолов) проводят преимущественно в инертной атмосфере, напр., под N_2. Полученные **I** тормозят нейрогормональную передачу. Приведены примеры: а) йодистый 5-тиаундекан-1, 11-*бис*-(триметиламмоний) получают конденсацией 4-диметиламинобутан-1-тиола с 6-хлоргексилдиметиламином и обработкой продукта р-ции CH_3J; б) йодистый 3-тиагексан-1,6-*бис*-(триметиламмоний) получают конденсацией 2-диметиламиноэтантиола с 3-хлорпропилдиметиламином и обработкой продукта CH_3J; в) йодистый 2-метил-3-тиапентан-1,5-*бис*-(триметиламмоний) получают конденсацией 2-диметиламиноэтантиола с 2-хлор-1-диметиламинопропаном и обработкой продукта CH_3J. В. Уфимцев

24560 П. Кураризирующая композиция. Кастильо, Филлипс (Curarizing composition. Castillo Julio C., Phillips Arthur P.) [Burroughs Wellcome & Co. (U. S. A.), Inc.]. Пат. США 2723939, 15.11.55

Найдено, что соединение общей ф-лы: $C_5H_{10}NCH_2CH_2NHCO(CH_2)n — CONHCH_2CH_2NC_5H_{10}$, где *n* от 1 до 7, существенно усиливают кураризирующую активность сукцинилхолина. Соединения эти получают нагреванием β-аминоэтилпиперидина с диметил- или диэтиловыми эфирами дикарбоновых к-т. Так, смесь 17,4 *г* этилсукцината и 27 *г* аминоэтилпиперидина нагревают 15 час. при 180°. Избыток амина и алкоголь отгоняют в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из этилацетата. Выход 30 *г*, т. пл. 150—151°. Аналогично из 28 *г* аминоэтилпиперидина и 19 *г* метилпимелата при 17 час. нагревании при 150° получают 36 *г* продукта с т. пл. 120—121°. Даны следующие соединения (последовательно, т. пл. в °С, доза в *мг/кг*, удлиняющая время действия сукцинилхолина вдвое) : N,N′-*бис*-(β-пицеридиноэтил)-малонамид, 102—103, 1,0; -сукцинамид, 150—151, 0,3; -глутарамид, 134—135; 0,1; -адипамид, 140—141, 0,1; -пимеламид, 120—121, 0,1; -суберамид, 138—139, 0,1; -азеламид, 116—117, 1,0. О. Магидсон

24561 П. Способ получения 1-(*п*-оксифенил)-1-окси-2 (аралкиламино)-пропанов. Шёпф (Verfahren zur Herstellung von 1-(*p*-Oxyphenyl)-1-oxy-2-(aralkylamino)-propanon. Schöpf Clemens) [Troponwerke Dinklage & Co.]. Пат. ГДР 10308, 3.09.55

Обладающие терапевтически ценными свойствами 1-(*п*-оксифенил)-1-окси-2-(аралкиламино)-пропаны общей ф-лы: $n\text{-}HOC_6H_4CHOHCH(CH_3)NHRC_6H_5$ (R — алкилен с 2—5 атомами С, преимущественно с прямой или замещ. CH_3-группами цепью) получают по следующим способам: а) гидрированием кетонов общей ф-лы $n\text{-}R^1OC_6H_4COCH(CH_3)NHRC_6H_5$ (R^1—Н или отщепляемый при гидрировании остаток, напр., бензил); гидрирование можно проводить с применением кетона в форме свободного основания или соли, а также в присутствии скелетного Ni с прибавлением 1 моля щелочи предварительно или после присоединения 1 моля H_2, б) превращением простого или сложного эфира общей ф-лы: $n\text{-}R^2OC_6H_4CHOHCH(CH_3)NHRC_6H_5$ (R^2 — фенилметил, остаток карбоновой или сульфокислоты) путем замены остатка R^2 на атом Н, в) конденсацией 1-(*п*-оксифенил)-пропандиона-1,2 или его производных, у которых атом Н фенольной группы замещен на остаток R^2, с аралкиламинами с одновременным или последующим восстановлением и, в случае надобности, с отщеплением остатка R^2, г) конденсацией аралканоламинов общей ф-лы $n\text{-}R^2OC_6H_4CHOHCH(CH_3)NH_2$ с аралкилкетонами или аралкилальдегидами с одновременным или последующим восстановлением, а также отщеплением остатка R^2, д) гидрированием суспензии 1-(*п*-оксифенил)-2-аминопропанона-1 (**I**) в органич. р-рителе, в котором он сам трудно растворим (в низшем сп., напр., CH_3OH) совместно с арилалифатич. кетоном или альдегидом общей ф-лы: $C_6H_5—R^3—CO—R^4$ (R^3 — алкилен; R^4 — Н или алкил; всего $R^3 + R^4$ содержит 1—4 атома С) и, целесообразно, в присутствии PtO_2 в качестве катализатора. 5 *г* бромгидрата-**II** [т. пл. 174°; **II** — 1-(*п*-оксифенил)-2-(γ-фенилпропиламино)-пропанон-1] в 100 *мл* CH_3OH в присутствии 0,2 *г* PtO_2 встряхивают с H_2, после присоединения 1 моля H_2 гидрирование заканчивается, удаляют катализатор с CH_3OH и выделяют бромгидрат-**III** [т. пл. 174° (из сп.+ + немного эф.); **III** — 1-(*п*-оксифенил)-2-(γ-фенилпропиламино)-пропанол-1]; хлоргидрат, т. пл. 178—179°. Аналогично гидрированием 5 *г* бромгидрата — **IV** [т. пл. 141° (из воды); **IV** — 1-(*п*-оксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-пропанон-1] в 150 *мл* CH_3OH в присутствии 1,5 *г* 10%-ного $Pd(OH)_2/BaSO_4$ получают бромгидрат-**V** [т. пл. 214—215° (из сп.); **V** — 1-(*п*-оксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-пропанол-1]; основание **V**, т. пл. 111—112°; хлоргидрат, т. пл. 222—224°; хлоргидрат + 1 H_2O, т. пл. 205—206°. **V** может быть получен с выходом 70% также гидрированием 1 *г* **IV** (т. пл. 147—148°) в 25 *мл* CH_3OH в течение 4 час. в присутствии ~0,25 *г* скелетного Ni, в маточном р-ре после выделения **V** остается его стереоизомер (**Va**). Гидрированием бромгидрата **IVa** [т. пл. 201° (из воды); основание, т. пл. 171—172°; **IVa** — стереоизомер **IV**] в CH_3OH в присутствии 10%-ного $Pd(OH)_2/BaSO_4$ получают бромгидрат **Va** [т. пл. 215—216°, (из разб. HBr); **Va**, т. пл. 139—140°; хлоргидрат **Va**, т. пл. 223—224°]; гидрированием **IVa** в CH_3OH или в водн. р-ре 1 моля KOH в присутствии скелетного Ni получают **Va**. Суспензию 15 *г* бромгидрата бензилового эфира **IV** [т. пл. 235—237° (с разл.)] в 500 *мл* CH_3OH гидрируют в присутствии 6 *г* 10%-ного $Pd(OH)_2/BaSO_4$ или 25 *мл* р-ра $PdCl_2$ и 9 *г* активированного С, после присоединения > 2 молей H_2 гидрирование заканчивается и выделяют бромгидрат **V**. Аналогичным гидрированием галоидных солей соответствующих бензиловых эфиров получают следующие 1-(*п*-оксифенил)-2-(аралкиламино)-пропанолы-1 (указаны аралкил и т. пл. в °С): β-фенилэтил—, хлоргидрат, 195° (из сп.); α-фенилэтил—, бромгидрат, 208—209, хлоргидрат, 211—212 (из воды), основание, 115—116; α-метил-β-фенилэтил—, бромгидрат, 216; δ-фенилбутил—, хлоргидрат, 143—145; α-метил-δ-фенилбутил—, 2 стереоизомера с т-рой плавления хлоргидратов 185—186° и 222—223°; а также **III**. 8 *г* бромгидрата бензилового эфира **IV** в 70 *мл* CH_3OH гидрируют 4 часа в присутствии 0,96 *г* KOH и 0,8 *г* скелетного Ni, причем присоединяется 2 моля H_2, выделяют **V**, выход 72%; в метанольном маточном р-ре остается смесь стереоизомеров **V** (в отсутствие KOH гидрирование очень сильно задерживается). 2 *г* *п*-толуолсульфокислого эфира **III** кипятят 3 часа с избытком 10%-ного спирт. KOH и выделяют **III** в форме бромгидрата; аналогичным омылением 9,3 *г* *п*-толуолсульфокислого эфира **V** 50 *мл* 10%-ного спирт. р-ра NaOH получают основание **V**. 2,8 *г* бензилового эфира **V** [т. пл. 135—136° (из CH_3OH)] гидрируют 30 мин. в смеси CH_3OH и C_2H_5OH (1 : 1) в присутствии 1 *г* $Pd(OH_2)/BaSO_4$ и выделяют **V**. Гидрированием 1 моля 1-(*п*-оксифенил)-пропандиона-1,2 (т. пл. 85°) и 1 моля β-фенилэтиламина в CH_3OH в присутствии $Pd(OH)_2/BaSO_4$ получают 1-(*п*-оксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-пропандиол-1, который выделяют в форме хлоргидрата. Р-р 8,3 *г* 1-(*п*-оксифенил)-2-аминопропанола-1 (**VI**) (т. пл. 161—162°) и 21 *г* бензилацетона (**VII**) в 20 *мл* безводн. C_2H_3OH и 5 *мл* C_6H_6 кипятят 3 часа с отгонкой большей части р-рителя, остаток растворяют в 60 *мл* C_2H_5OH и гидрируют в присутствии 0,3 *г* PtO_2, удаляют катализатор и р-ритель, остаток переводят в CH_2Cl_2, извлекают разб. HCl и выделяют 15 *г* смеси хлоргидратов **V** и **Va**; аналогично из **VI** и ацетофенона получают 1-(*п*-оксифенил)-2-(α-фенилэтиламино)-пропанол-1. 1,7 *г* **I** и 1,5 *г* **VII** в 10 *мл* C_2H_5OH и 2 *мл*

C_6H_6 кипятят 3 часа с отгонкой р-рителя, прибавляют эфир, еще раз отгоняют р-ритель, остаток растворяют в смеси C_2H_5OH и эфира (1 : 10), кипятят 18 час. с амальгамированным Al с добавлением время от времени по 1 капле воды (для выделения H_2), горячим отфильтровывают и выделяют из фильтрата хлоргидрат **V**. К суспензии 30 *г* **I**·$2H_2O$ (т. пл. 168—170°), в 130 *мл* CH_3OH (или C_2H_5OH) прибавляют 27 *г* **VII** к гидрируют 6—8 час. в присутствии 0,5 *г* PtO_2 (или 10 *г* 10%-ного $Pd(OH)_2/BaSO_4$ или 25 *г* скелетного Ni под давлением), после присоединения несколько >2 молей H_2 гидрирование заканчивается и выделяют смесь хлоргидратов **V** и **Va.** Аналогично гидрированием 3 *г* **I** и 2,5 *г* свежеперегнанного гидрокоричного альдегида в 37 *мл* CH_3OH (или 80%-ного CH_3OH) в присутствии 0,3 *г* PtO_2 получают хлоргидрат **III.** Получены также следующие промежуточные продукты: бромгидрат 1-(*n*-бензилоксифенил)- 2-(γ-фенилпропиламино)- пропанона-1, т. пл. 209—210°; *n*-толуолсульфокислый эфир *n*-оксипропиофенона, т. пл. 78°; *n*-толуолсульфокислый эфир *n*-окси-α-бромпропиофенона, т. пл. 75°; *n*-толуолсульфокислый эфир α-(α′-метил-γ′-фенилпропиламино)-пропиофенона, т. пл. 70—71°, бромгидрат, т. пл. 217—220° (из CH_3OH); *n*-толуолсульфокислый эфир **V**, т. пл. 135—136°, хлоргидрат этого эфира, т. пл. 228—230°. В. Уфимцев

24562 П. Способ N-ацилирования 1-фенил-2-аминопропандиола-1,3 и его производные, замещенные в фенильном ядре. Кересть, Вольф (Procédé d'acylation à l'azote du 1-phényl-2-amino-propanediol (1,3) et de ses dérivés substitués dans le groupe phényl. Kereszty, Wolf) [Gyogyszeripari K. Intezet Chinoin Gyogyszeres vegyeszeti Termekek Giara R. T.]. Франц. пат. 1076969, 3.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5854 (нем.)]

N-ацилирование 1-фенил-2-аминопропандиола-1,3 (**I**) производят действием эфиров карбоновых к-т. К р-ру D,L-*цис*-**I** в 180 *мл* этилацетата добавляют р-р 20 *мл* 40%-ного NaOH в 80 *мл* H_2O. Перемешивают 6 час., затем отделяют слой этилацетата и трижды экстрагируют этилацетатом водн. слой. Вытяжки соединяют, сушат над Na_2SO_4 и упаривают в вакууме. Получают желтое прозрачное масло, застывающее в кристаллич. продукт с т. пл. 135°. Аналогично обрабатывают D,L-*цис*-**I** метиловым эфиром дихлоруксусной к-ты (**II**) и получают хлоргидрат D,L-*цис*-1-фенил-2-амино 1-дихлорацетокси-3-оксипропана, т. пл. 195°. Последний суспендируют в смеси 50 *мл* H_2O и 100 *мл* этилацетата и по частям добавляют свежепрокаленный K_2CO_3. Получают D,L-*цис*-1-фенил-1,3-диокси-2-дихлорацетиламинопропан, т. пл. 94—95°. L-*цис*-1-*n*-нитрофенил-1,3-диокси-2-аминопропан растворяют в спирте и обрабатывают **II**, получают продукт р-ции с т. пл. 150—151°. Б. Дяткин

24563 П. Получение 1,1-ди-(2′-тиенил)-диалкиламинобутена-1. Хирао (1·1ヂ—2′—チエニル—3 —ヂアルキルアミノ—ブテン— 1 の製造法· 平尾一郎) [小野薬品工業株式會社] Ono Yakuhin Kogyo Kabushiki Kaisha [Оно Якухин Когё Кобусики, Кайся]. Япон. пат. 625, 4.02.54

Применяющийся в качестве эффективного болеутоляющего средства 1,1-ди-(2′-тиенил)-3-диалкиламинобутен-1 ф-лы $(SCH{=}CH{-}CH{=}C)_2{\cdot}C{=}CHCH(CH_3)NR'R''$ (**I**) синтезируют из 1,1-ди-(2′-тиенил)-3-диалкиламинобутан-1-ола (**II**) Adamson, D. W., J. Chem. Soc., 1950, **180,** 885), отщеплением воды путем нагревания в лед. CH_3COOH и HCl (к-те). Р-ция происходит с осмолением и выход не превышает 15%. Предлагаемый метод проведения р-ции заключается в действии ангидридов органич. к-т или галоидных ацилов на р-ры **II** в органич. р-рителях при низкой т-ре. При условии постепенного прибавления к р-рам **II** в эфире, $CHCl_3$, C_6H_6 или лед. CH_3COOH, уксусного, фталевого и других ангидридов или галоидных ацилов, напр. CH_3COCl или C_6H_5COCl при 10—20°, **I** получают с выходом 80—85%. 28 *г* **II** растворяют в 28 *г* $CHCl_3$, прибавляют 10 *г* CH_3COCl при перемешивании и т-ре ⩽10°; смесь выдерживают 2 часа при 20°, постепенно прибавляют 100 *мл* воды (т-ра 10°), к водн. слою прибавляют NaOH до слабощел. р-ции и экстрагируют эфиром. Перегонкой в вакууме выделяют 22 *г* **I**, выход 79%, т. кип. 123—125°/0,05 *мм*. Пропуская HCl в эфир. р-р **I**, получают хлоргидрат **I**, т. пл. 167—168° (из смеси хлф.-эф.). К 35 *г* **II** в 35 *г* лед. CH_3COOH прибавляют по каплям 10 *г* $(CH_3CO)_2O$ при 25° и продолжают перемешивание 2 часа; вливают реакционную смесь в 200 *мл* воды, прибавляют NaOH до слабощел. р-ции и эстрагируют эфиром: получают 24,5 *г* **I**, выход 85%. В. Каратаев

24564 П. Получение пара-галоген или орто-метокси- или этокси-дифенилтиомочевины. Конкэ (パラ．ハロゲン又はメタ．メトキシール又はエトキシール.ヂフエニールチオ尿素の製造法· 小池安太郎), Япон. пат. 825, 18.02.54

Дифенилтиомочевина, получаемая р-цией анилина с CS_2, при наличии в пара-положении анилина сильной электроотрицательной группы, не может быть получена р-цией с CS_2. Однако анилин, галоидозамещ. в параположении или имеющий в орто-положении метоксил или этоксил, может полностью прореагировать с CS_2 за более длительный срок. Те же соединения можно получить р-цией парагалогенанилина или ортометоксил- или этоксианилина с тиофосгеном. Полученная таким образом парагалогендифенилтиомочевина является соединением с высокой антибиотич. эффективностью. При безвредности для человека и животного (кролик весом 1 *кг* переносит дозу 0,5 *г*) р-р в-ва (1 : 10 000) в течение 10 мин. убивает земляных червей и свиных аскарид. Такой же слабый р-р препятствует росту пиогенных бактерий. В 50 *г* парахлороанилина добавляют 150 *г* C_2H_5OH, 50 *г* CS_2 и нагревают до точки кипения последнего. В ходе р-ции выделяется H_2S. Примерно через 15 мин. (когда закончится выделение H_2S) нагревание прекращают. При охлаждении выпадают черные кристаллы, которые после удаления C_2H_5OH и непрореагировавшего CS_2 тщательно промывают 5-кратным кол-вом 5%-ной HCl (к-ты) и перекристаллизовывают из лед. CH_3COOH мелкие белые кристаллы, с т. пл. 172°, трудно растворимые в воде и бензоле. В. Гужавин

24565 П. Способ получения содержащих серу органических соединений. Бёхтер (Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger organischer Verbindungen. Böttcher Bruno). Пат. ФРГ 900937, 4.01.54, 906329, 11.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 11, 7603 (англ.)]

В дополнение к пат. ФРГ 865903, 21 *г* метосульфата метилового эфира 5-тиоксо-3-(*n*-метоксифенил)-1,2-дитиола в 800 *мл* воды, подкисленной разб. CH_3COOH,

[*n*-$CH_3OC_6H_4$ — S S S^+CH_3] COO^- OH NH_2

смешивают с 15 *г* Na-соли *n*-аминосалициловой к-ты в 500 *мл* воды, при этом осаждается ∼35 *г* красновато-желтого в-ва, вероятной ф-лы (**I**), обладающего туберкулостатич. свойствами, коричневато-красные иглы т. пл. 137—139° (из бзл.+ацетона) (пат. 900937) 11,5 *г* метосульфата метилового эфира 5-тиоксо-3-(*n*-метоксифенил)-1,2-дитиола в 150 *мл* воды доводят до pH 4—6 прибавлением разб. CH_3COOH, а затем смешивают с 5 *г* Na-салицилата в 150 *мл* воды и получают аналогич-

ное I комплексное соединение с салициловой к-той, светло-желтые иглы, т. пл. 186°, соединение пригодно в качестве химиотерапевтич. средства (пат. 906329). В. Уфимцев

24566 П. Способ получения высокоактивных бактерицидных и анестезирующих кето-оснований нафталина. Профт (Verfahren zur Herstellung baktericid und anästhesierend hochwirksamer Ketobasen des Naphthalins. Profft Elmar). Пат. ГДР 10180, 1.08.55

Высшие простые эфиры α- и β-нафтола с нормальными и разветвленными цепями превращают в соответствующие ацетильные производные, последние обрабатывают солями вторичных органич. оснований, предпочтительно пиперидина, его производных и продуктов замещения, и формальдегидом, получая соли β-пиперидинэтилалкоксинафтилкетонов, обладающих высокими бактерицидными, анестезирующими, смачивающими, пенообразующими, диспергирующими и эмульгирующими свойствами, пригодные для применения как в медицине, так и в текстильной пром-сти. Напр., 650 *г* *н*-пропил-α-нафтилового эфира, 630 *г* уксусного ангидрида и 35 *г* $ZnCl_2$ нагревают 6 час. при 160—170°, охлаждают до 60°, промывают водой и перегоняют в вакууме; при 212—230°/17 *мм* переходит 667 *г* ацето-*н*-пропил-α-нафтилового эфира, застывающего по охлаждении (т. пл. 65°). 342 *г* этого продукта растворяют в 750 *мл* спирта, прибавляют 195 *г* хлоргидрата пиперидина и 67 *г* параформальдегида, кипятят 2,5 часа, прибавляют еще 46 *г* параформальдегида и кипятят еще 2,5 часа, спирт отгоняют в вакууме и перекристаллизовывают сырой продукт из смеси ацетон-спирт. Получают 235 *г* белого кристаллич. порошка хлоргидрата β-пиперидинэтил-1-пропоксинафтилкетона, т. пл. 160°. Аналогично получают из изоамилнафтилового эфира ацетильное производное, которое превращают в хлоргидрат β-пиперидинэтил-1-изоамилоксинафтилкетона, т. пл. 142—144° (из смеси хлф. и эф.). Ю. Вендельштейн

24567 П. Способ получения дифенилацетилдиаминов. Голдберг, Тейтел (Verfahren zur Herstellung von Diphenylacetyldiaminen. Goldberg Moses Wolf, Teitel Sidney) [F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G.]. Пат. ФРГ 933029 15.09.55

Дифенилацетилдиамины общей ф-лы: $R'R''NCH(A)-CH(C_6H_5)NR'''COCH(C_6H_5)_2$ и их соли (R′, R″, R‴ — низшие алкилы, A — H, CH_3) получают взаимодействием амина ф-лы: $R'R''NCH(A)CH(C_6H_5)NHR'''$ с дифенилацетилгалогенидом в среде, связывающей галоидоводород (пиридин), и затем превращают их в соли. Соединения эти обладают спазмолитич., бронхолитич. и сосудорасширяющими свойствами. Р-р 128 *г* окиси стирила и 126 *г* изопропиламина нагревают 18 час. при 90°, получают 144 *г* 1-фенил-2-изопропиламиноэтанола. К 110 *г* последнего в 70 *мл* 90% HCOOH прибавляют 60 *мл* 36%-ного CH_2OH и нагревают при 45—55°, пока не прекратится выделение CO_2, затем кипятят 3 часа и выпаривают досуха в вакууме. После обработки получают 105 *г* 1-фенил-2-(метилизопропиламино)-этанола, т. кип. 99—102°/0,7 *мм*, 75 *г* последнего в 150 *мл* $CHCl_3$ смешивают при охлаждении до 4° с 85 *мл* $SOCl_2$, выдерживают 3 часа при 4°, выпаривают в вакууме < 40° в бане. Получают 64 *г* хлоргидрата 1-фенил-1-хлор-2-(метилизопропиламино)-этана (I), т. пл. 125—127° (из ацетона). Нагревают 7,5 *г* I с 50 *мл* 26%-ного р-ра CH_3NH_2 в CH_3OH 18 час. при 120°. После обычной обработки выделяют основание и переводят его 20%-ной HBr в CH_3OH в дибромгидрат N′, N″-диметил-N²-изопропил-1-фенилэтилендиамина, выход 8,2 *г*, т. пл. 161—163°. Из 3,7 *г* последнего выделяют основание, которое в 60 *мл* сухого пиридина обрабатывают 3,2 *г* дифенилацетилхлорида (II) в 20 *мл* сухого бзл., кипятят 3 часа, выпаривают досуха. Выделенное основание сухим HBr переводят в бромгидрат N′-дифенилацетил-N′,N″-диметил-N″-изопропил-1-фенилэтилендиамина, выход 3,2 *г*, т. пл. 171—172° (из изопропанол-уксусн. эфир-эф.). Аналогично из 7,5 *г* I и 50 *мл* 12%-ного р-ра этиламина в бзл. получают 5,2 *г* дибромгидрата N′-этил-N″-изопропил-N″-метил-1-фенилэтилендиамина, т. пл. 188—190° (из ацет.-этанол-эф.). Из основания последнего с II аналогично получают бромгидрат N′-дифенилацетил-N′-этил-N″-изопропил-N″-метил- 1- фенилэтилендиамина, т. пл. 160—161° (из ацет.-эф.). Описаны также след. соединения: 1-фенил-2-*н*-бутилметиламиноэтанол, т. кип. 120°/0,9 *мм*; хлоргидрат 1-фенил-1-хлор-2-*н*-бутилметиламиноэтана, т. пл. 129—130° (из ацет.-эф.); 1-фенил-1-хлор-2-диметиламинопропан (из N-метилэфедрина), т. пл. 62—63° (из гексана); хлоргидрат 1-фенил-1-хлор-2-метиламинопропана, т. пл. 142—145° (из изопропанол-эф.). (В дальнейшем ДФА-дифенилацетил; **III**-N″-метил-1-фенилэтилендиамин; **IV**-N″-метил-1-фенил-1,2-пропандиамин). Дибромгидрат N′,N″-диизопропил-**III**, т. пл. 215—217°; бромгидрат N′-ДФА-N′,N″-диизопропил-**III**, т. пл. 205—207°; N′-метил-N″-бутил-**III**, т. кип. 94°/0,6 *мм*; бромгидрат N′-ДФА-N′-метил-N″-*н*-бутил-**III**, т. пл. 214—215° (из ацет.-CH_3OH-эф.); хлоргидрат N′-ДФА-N′,N″-диметил-**IV**, т. пл. 231—234° (из ацетонитрил-эф.), основание, т. пл. 91—93°; дихлоргидрат N′-изопропил-N″-метил-**IV**, т. пл. 243—244° (из CH_3OH-эф.); бромгидрат N′-ДФА-N″-изопропил-N″-метил-**IV**, т. пл. 164—166° (из изопропанол-эф.); дихлоргидрат N′-изопропил-N″-метил-**III**, т. пл. 222—224°; хлоргидрат N′-ДФА-N′-изопропил-N″-метил-**III**, т. пл. 187—189° (из ацетон-эф.); дихлоргидрат N′-изопропил-N″-этил-**IV**, т. пл. 224—227° (из ацетон-изопропанол-эф.); бромгидрат N′-ДФА-N′-изопропил-N″-этил-**IV**, т. пл. 186—188°; дихлоргидрат N′-метил-N″-этил-**IV**, т. пл. 219—221° (из CH_3OH-ацетон-эф.); бромгидрат N′-ДФА-N′-метил-N″-этил-**IV**, т. пл. 219—220° (из ацетонитрил-эф.); дибромгидрат N′-ДФА-N′,N″-диизопропил-**IV**, т. пл. 218—221°; бромгидрат N′-ДФА-N′,N″-диизопропил-**IV**, т. пл. 174—176° (из H_2O-ацетон-эф.). О. Магидсон

24568 П. Аминопроизводные дибензофурана (Amino derivatives of dibenzofuran) [Roche Products Ltd]. Англ. пат. 717465, 27.10.54

Производные аминометилдибензофурана (I), имеющие терапевтич. применение, напр. при лечении грибковых инфекций, получают р-цией 2-хлор-I с бензиламином или циклогексиламином, причем амин применяют в избытке для нейтр-ции HCl выделяющегося в процессе р-ции; процесс проводят предпочтительно в среде органич. р-рителя. Напр., нагреванием 2-хлор-I с бензиламином в присутствии спирта или с циклогексиламином в присутствии толуола получают 2-бензил-I или, соответственно, 2-циклогексил-I, выделяя их в виде хлоргидратов. Указаны также другие соли: бромгидраты, сульфаты, фосфаты, ацетаты, бензоаты, тартраты, оксалаты, цитраты и салицилаты. Ю. В.

24569 П. Способ получения гидразингидразонов пиридина. Профт, Шнейдер (Verfahren zur Herstellung von Hydrazidhydrazonen des Pyridins. Profft Elmar, Schneider Fritz). Пат. ГДР 10028, 4.07.55

Активные против туберкулеза гидразидгидразоны пиридина получают нагреванием гидразидов одно- или двухосновных карбоновых к-т с пиридинальдегидами с применением р-рителя или без него. Напр., 140 *г* гидразина пиколиновой к-ты растворяют в 500 *мл* воды, к р-ру при размешивании и охлаждении медленно прибавляют 110 *г* пиридин-2-альдегида, оставляют на ночь, отсасывают осадок и перекристаллизовывают из разб. спирта, получая с хорошим выходом бесцветные кристаллы гидразона пиколальпиколиновой к-ты, т. пл.

160—161°; для ускорения р-ции можно прибавлять щел. гидроокись. Аналогично (но с нагреванием) получают из дигидразина дипиколиновой к-ты дигидразон N,N′-дипиколальдипиколиновой к-ты, выход 60%, т. пл. 243—244° (из сп.); из гидразида уксусной к-ты — пиридин-2-альдегид-N′-ацетилгидразон, т. пл. 123—125° (из петр. эф.); из гидразида щавелевой к-ты — гидразон дипиколальщавелевой к-ты, т. пл. 293—295° (разл.), выход 82%; из гидразида салициловой к-ты — N-пиколаль-N′-салицилоилгидразин, т. пл. 219°. Ю. В.

24570 П. Способ получения соединений хинолинового ряда. Хёрлейн, Андерзаг, Тимлер (Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Chinolinreihe. Hörlein Ulrich, Andersag Hans, Timmler Helmut) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 916828, 16.08.54 [Pharmaz. Ind., 1955, 17, № 6, 261—262 (нем.)]

Обладающие амёбоцидными свойствами 4,3-пирролинохиполины (имеющие при N пироллинового кольца алкильный, аралкильный, оксиалкильный или аминоалкильный остаток; причем при различных атомах C могут содержаться Hal, R, а также RO-, SH-, RS-, NO_2-, NH_2-, $NH-NH_2$-, COOH-, COOR- или $CONH_2$-группы, а два соседних атома C могут быть связаны с изоциклич. или гетороциклич. кольцом) получают р-цией 4-галоид-3 β-галоидалкилхинолинов с NH_3, первичными алкил-, аралкил-, оксиалкил- или аминоалкиламинами при высокой т-ре в спирт. или фенольном р-ре. Р-цию проводят при нормальном или повышенном давлении, причем NH_3 и низкокипящие амины в газообразном состоянии пропускают в нагретую реакционную массу. М. Колосова

24571 П. Способ получения индан-1-карбоновой кислоты. Краусс, Вундерлих, Равенхорст (Verfahren zur Herstellung von Indan-1-carbonsäure. Krauss Wilhelm, Wunderlich Werner, Ravenhorst Franz). Пат. ГДР 10205, 18.08.55

Индан-1-карбоновую к-ту (I), применяемую в качестве промежуточного продукта для фармацевтич. в-в, получают каталитич. гидрированием инденкарбоновой к-ты (II), ее солей или эфиров при атмосферном давлении. Напр., 1 моль этилового эфира II взбалтывают при 20° с 500 *мл* CH_3OH и 10%-ным кол-вом скелетного Ni в среде H_2 до прекращения поглощения; отфильтровывают катализатор и, после перегонки в вакууме, получают с колич. выходом этиловый эфир I, т. кип. 155—156°/30 *мм*; или 1 моль сырой II растворяют в вычисленном кол-ве 1 н. р-ра NaOH, профильтрованный р-р встряхивают с 20 *г* того же катализатора и H_2 при 40—50° до поглощения теоретич. кол-ва H_2 (~4 час.), фильтруют и осаждают I HCl-(к-той) промывают водой и сушат, т. пл. 55—56°. Ю. Вендельштейн

24572 П. Способ получения аналептически активных соединений 2-аминоиндана. Рихтер, Шенк (Verfahren zur Herstellung von analeptisch wirksamen 2-Aminoindanverbindungen. Richter Helmer, Schenck Martin) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 936507, 15.12.55

Известные до сих пор препараты, возбуждающие центральную нервную систему (напр.; первитин), не свободны от одновременного действия на периферийную. Патентуемые соединения 2-аминоиндана с низкой токсичностью, удовлетворяющие указанным требованиям, получают введением группы NH_2 или замещ. аминогруппы ф-лы N(R″)(R‴) (R″ и R‴ — H, алкил или аралкил, или R″ и R‴ вместе с атомом N образуют гетероциклич. кольцо, которое может дополнительно содержать другие гетероатомы, напр. O, S и N) в положение 2, замещ. в 1-положении 3-инданона общей ф-лы (I) где R — H или низкомолекулярный алифатич. остаток, R′ — H, алкил- или алкокси-группа; образующийся, замещ. в положении 1,2-аминоинданон-(3) гидрируют в мягких условиях во вторичный спирт. Введение аминогрупп осуществляют действием NH_3, первичного или вторичного амина на галоидопроизводное замещ. в 1-положении 3-инданона, или нитрозированием последнего, восстановлением 2-изонитрозогруппы в амин (с одновременной защитой кетогруппы) и алкилированием последнего. Примеры: 20,8 *г* 1-фенил-3-инданона растворяют в смеси 200 *мл* эфира и 150 *мл* бензола, пропускают HCl и прибавляют по каплям 10,8 *г* бутилнитрита, причем выпадает изонитрозокетон; прибавляют 100 *мл* бензола, охлаждают и отсасывают 20 *г* продукта, т. пл. 202—204° (буреет) после кристаллизации из метанола (М), т. пл. 211—212° (разл.); 11,8 *г* продукта растворяют в 100 *мл* М, содержащего 5,5 *г* HCl, прибавляют 3 *г* Pd/C и гидрируют при 20° и низком давлении 2 часа, отфильтровывают катализатор, упаривают в вакууме в среде N_2 и осаждают эфиром хлоргидрат 1-фенил-2-амино-3-инданона, т. пл. 274—280°, растворяют 8,3 *г* последнего в спирте и гидрируют 2 часа при 20° в присутствии указанного выше катализатора с добавлением р-ра, содержащего 0,5 *г* $PdCl_2$; отфильтрованный от катализатора р-р выпаривают досуха, остаток растворяют в воде и осаждают основание NH_3 при охлаждении; полученный 1-фенил-2-амино-3-инданол (II) перекристаллизовывают из диоксана, т. пл. 189—191° (с кристаллизационным диоксаном); битартрат-II, т. пл. 187—189° (разл.), нейтр. сульфат II, т. пл. 219—221° (разл.), HCl-II сильно гигроскопичен. К 4,4 *г* II прибавляют 5,1 *г* 90%-ной HCOOH и 3,6 *г* 37%-ного HCHO и нагревают 4—5 час. на водяной бане; прибавляют 2 *г* конц. HCl и выпаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в воде и обеспечивают углем; основание осаждают NH_3 и извлекают теплым хлф., выделяют, растирают с петр эфиром, отсасывают и превращают в хлоргидрат 1-фенил-2-диметиламино-3-инданола (III), т. пл. 194—196°. Вариант алкилирования II: 11,3 *г* II кипятят 2 часа с 75 *мл* спирта, 5,3 *г* бензальдегида и 2 каплями пиперидина, охлаждают до 20° и размешивают с 200 *мл* ледяной воды; выпадающее Шиффово основание постепенно твердеет, после кристаллизации его из М получают 9,7 *г*, т. пл. 142—143°; 8,9 *г* продукта растворяют в диоксане и гидрируют 2 часа при нормальных условиях в присутствии скелетного Ni, отфильтровывают катализатор, р-р упаривают в вакууме, прибавляют воду и, после отсасывания, промывки водой и высушивания над P_2O_5 и KOH, получают 8,5 *г* 1-фенил-2-бензиламино-3-инданол, т. пл. 155—156° (из М); 5,1 *г* полученного продукта кипятят 4 часа на водяной бане с 4,2 *г* 85%-ной HCOOH и 1,5 *г* 38%-го HCHO, прибавляют 2 *мл* конц. HCl и возможно полнее сгущают в вакууме, к остатку прибавляют р-р соды и извлекают 1-фенил-2-N-бензил-N-метиламино-3-инданол (IV) хлф., экстракт сгущают и осаждают хлоргидрат-IV прибавлением р-ра HCl в эфире и, переосадив из смеси М и эфира, получают 5,4 *г* продукта с т. пл. 224—225° (разл.). Для удаления бензильной группы 4,8 *г* HCl-IV растворяют в 70 *мл* М и гидрируют при 50° и нормальном давлении в присутствии 960 *мг* Pd-черни 35 мин., отделяют катализатор, р-р сгущают в вакууме и осаждают эфиром HCl-1-фенил-2-метиламин-3-инданол, фильтруют, промывают эфиром и получают 4 *г* продукта с т. пл. 150—152° (высушенный при 100° содержит 1/2 моля воды); основание, т. пл. 165—167°. Для N-алкилирования с введением гетероциклич. кольца 2,25 *г* II, 2,3 *г* пентаметиленбромида и 20 *мл* безводн. толуола кипятят 3 часа без доступа влаги, прибавляют 1,7 *г* $NaHCO_3$ и 10 *мл* толуола, кипятят еще 15 час., по

охлаждении прибавляют разб. р-р NaOH и хлф., отделяют р-р в хлф.— толуоле, промывают водой, упаривают и осаждают эфирным р-ром HCl хлоргидрат 1-фенил-2-пиперидин-3-инданола, который очищают растворением в М, обесцвечиванием углем и осаждением эфиром; т. пл. 247—248°. Аналогично получают HCl-1-фенил-1-метил-2-амино-3-инданол, т. пл. 222—224° и HCl-1-фенил-5-метил-2-амино-3-инданол, т. пл. 232°.
Ю. Вендельштейн

24573 П. Способ получения инден-3-карбоновой кислоты. Краусс, Вундерлих, Равенхорст (Verfahren zur Herstellung von Inden-3-carbonsäure. Krauss Wilhelm, Wunderlich Werner, Ravenhorst Franz). Пат. ГДР 10206, 20.08.55

Необходимый для синтеза инден-3-карбоновой к-ты инден-Na получают из индена и Na при низкой т-ре в присутствии катализаторов, применяемых при получении циклич. кетонов по Циглеру, а также нафталина, дихлорбензола и моноалкиланилинов; продукт р-ции превращают в к-ту обычной обработкой CO_2. Напр., 1 моль индена и 1 моль Na с 1 молем этиланилина нагревают в 1 *л* эфира до израсходования Na, после чего в реакционную смесь пропускают сухой CO_2 до прекращения выделения осадка; прибавлением воды растворяют Na-соль и разлагают присутствующий Na. Из щел. р-ра осаждают инден-3-карбоновую к-ту подкислением HCl-(к-той) при охлаждении, фильтруют, сушат и получают продукт с т. пл. 157—158°; или 1 моль распыленного в эфире Na, 1,1 моля метиланилина и 0,5 моля нафталина превращают в Na-монометиланилин при 35°, после чего размешивают 2 часа с 1 молем индена, пропускают CO_2 и обрабатывают, как указано выше. Инден-3-карбоновую к-ту применяют в качестве промежуточного продукта при синтезе фармацевтич. в-в.
Ю. Вендельштейн

24574 П. Способ получения индольных оснований. Эрхарт (Verfahren zur Darstellung von basischen Indolen. Ehrhart Gustav) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 878802, 5.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 50, 11492 (нем.)]

Индольные основания ф-лы (I), (*R* — замещ. или незамещ. фенил; X′ и X″— H, алкил; Y′— H, алкил, арал-

R, CHX′—CHX″, NZ′Z″, N, Y′, Y″, I

кил, арил; Y″— алкил, аралкил, арил; Z′, Z″— суммарно 2-валентный, насыщ., замещ. или незамещ. углеводородный остаток) получают действием к-т или H_2O- и NH_3-отнимающих средств на арилгидразоны соответствующих 1,4-аминокетонов. Нагревают фенилгидразон 1-пиперидинопентанон-4 — I с HCl, в спирте, на паровой бане и получают 2-метил-3-(пиперидиноэтил)-индолгидрохлорид, т. пл. 232°, свободное основание, т. пл. 100—101°, т. кип. 195—200°/3 *мм*. Метилфенилгидразон I дает 1,2-диметил-3-(пиперидиноэтил)-индол, т. кип. 215—218°/8 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 270°. Пирролидинизопропилхлорид + ацетоуксусный эфир → пирролидинизопропилацетоуксусный эфир, т. кип. 145°/1*мм* → → 1-пирролидино-2-метилпентанон-4, т. кип. 100—105°/7 *мм* → 2-метил-3-(пирролидиноизопропил)-индол, т. кип. 210—220°/7 *мм*, хлоргидрат, т. кип. 183—185°. Препараты применяются для борьбы против сужения почечных сосудов.
А. Б.

24575 П. Морфолины, замещенные при азоте жирными алкилами. Эриксон (N-fatty alkyl substituted morpholines. Erickson John G.) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 516943, 27.09.55

Указанные морфолины, содержащие алкил с 1—3 атомами C, напр., N-алифатич. 2,6-диметилморфолины, получают взаимодействием первичного алифатич. амина, содержащего 8—22 атома C с простым β,β′-дихлорэфиром, напр., β-хлоризопропиловым эфиром (I), при 100—200°, в присутствии неорганич. щел. карбоната и низшего алифатич. спирта. В примерах указано получение N-додецил-2,6-диметилморфолина из додециламина и I и N-октадецил-2,6-диметилморфолина из октадециламина и I в присутствии соды и *н*-бутанола при т-ре кипения смеси.
Ю. Вендельштейн

24576 П. Способ получения производных тиазолина. Кун, Квадбек, Рём (Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Thiazolinis. Kuhn Richard, Quadbeck Günter, Röhm Erich) [Badische Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 930207, 11.07.55

Способ получения указанных в-в отличается тем, что 2-метилтиазолин вводят в р-цию с кетенами. В 50 ч. 2-метилтиазолина пропускают сильную струю кетена. Образующийся продукт присоединения нагреванием или обработкой щелочью на холоду переводят в 2-ацетонилтиазолин, который экстрагируют эфиром. Перекристаллизацией из ацетона с углем или очисткой через комплексное соединение с медью получают 45 ч. продукта в виде бесцветных призм с т. пл. 101°, дающего с $FeCl_3$ красно-коричневое окрашивание и с Cu-ацетатом труднорастворимую комплексную соль. Продукт может применяться как средство, понижающее кровяное давление.
В. Красева

24577 П. Производные хлорфентиазина. Земан, Грант (Derivatives of chlorophenothiazine. Seeman Carl von, Grant Gordon A.) [Ayerst, McKenna and Harrison, Ltd]. Канад. пат. 515178, 2.08.55

Обладающие лечебным действием основные эфиры общей ф-лы (I) (где R — низший алкил) получают

S, N, Cl, I, $COOCH_2CH_2NR_2$

нагреванием хлорангидрида 2-хлорфентиазин-10-карбоновой к-ты с β-диалкиламиноэтанолом в присутствии инертного р-рителя, в безводн. среде; при обработке полученного таким путем эфира не токсичной к-той получают кислые соли указанного основного эфира.
Ю. Вендельштейн

24578 П. Способ получения 1,2,4-триметил-3-фенил-5-пиразолона. Эрхарт, Крос (Verfahren zur Herstellung von 1,2,4-Trimethyl-3-phenyl-pyrazolon-5. Ehrhart Gustav, Krohs Walter) [Farbwerke Hoechst A.-G., vormals Meister Lucius & Brüning.] Пат. ФРГ 934948, 10.11.55

Для получения 1,2,4-триметил-3-фенил-5-пиразолона (I), применяемого в качестве лекарственного в-ва или промежуточного продукта, 3-фенил-5-пиразолон (II) или его производные, содержащие CH_3-группу в положении 1 или 4, обрабатывают галоидным метилом, взятым по меньшей мере в стехиометрич. кол-ве, при т-рах выше 100°, предпочтительно при 150—170°. Напр., 16 вес. ч. **II**, 25 вес. ч. CH_3OH и 29 вес. ч. CH_3Br нагревают в автоклаве 6 час. при 150°, охлаждают, растворяют в воде, прибавляют избыток р-ра NaOH и извлекают бензолом, высушивают, удаляют р-ритель, остаток перекристаллизовывают из уксусного эфира; получают 17 вес. ч. **I**, т. пл. 140—141°. Аналогично из 17,4 вес. ч. 1-метил-**II**, 10 вес. ч. CH_3OH и 56 вес. ч. CH_3J получают 19 вес. ч. **I**; при нагревании в течение 5 час. при 150° 17,4 вес. ч. 4-метил-**II** (т. пл. 218°) с 56 вес. ч. CH_3J получают 19 вес. ч. I.
Ю. В.

24579 П. Пиримидины (Pyrimidines) [Societe des Usines Chimiques Rhône — Poulenc]. Австрал. пат. 164965, 22.09.55

Терапевтически активные основания общей ф-лы (I):

$$\begin{array}{l} \mathrm{N{-}C\,(NHR)} = \mathrm{C} - \mathrm{C_6H_4Cl}(n) \\ \mathrm{H_2N\overset{\|}{C}} \;——\; \mathrm{N{=}\overset{|}{C}} - \mathrm{C_2H_5} \quad \mathrm{I} \end{array}$$

(R — насыщ. или ненасыщ. алифатич. радикал, содержащий 1—6 атомов С, циклогексил или бензил) получают р-цией 2-амино-4-хлор-5-(4′-хлорфенил)-6-этилпиримидина или его 2-ацетиламинопроизводного с солью амина общей ф-лы RNH_2. Ю. Вендельштейн

24580 П. Способ получения 4-(*п*-аминобензолсульфонил)-амино-2-алкил-6-алкоксипиримидинов. Лоп (Verfahren zur Herstellung von 4-(*p*-Aminobenzolsulfoyl)-amino-2-alkyl-6-alkoxypyrimidinen. Loop Werner) [Nordmark — Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 926131, 7.04.55

Химиотерапевтические в-ва общей ф-лы (I):

$$OR'-C-CH=C-NH-SO_2C_6H_4NH_2\ (n)$$
$$N-C(R)=N$$

(R и R′— алкил C_1-C_3) получают взаимодействием галоидангидридов бензолсульфокислот, имеющих в параположении потенциальную NH_2-группу с 4-амино-2-алкил-6-алкоксипиримидинами (II), а также соответствующих бензолсульфамидов с 4-галоид-2-алкил-6-алкокси- или 4,6-дигалоид-2-алкил-пиримидинами. В последнем случае продукты конденсации далее переводят в 6-алкоксисоединения. Кроме того I получают при обработке 1 моля II 2 молями бензолсульфогалоидида в присутствии 2 молей $(CH_3)_3N$. Р-цию проводят в р-рителе, не содержащем ОН-групп; полученные *бис*-(*n*- аминобензолсульфонил) - 4-амино - пиримидиновые производные, затем превращают в моносоединения. 0,1 моля II (R=R′=CH_3) (III), 0,2 моля + 10% безводн. *n*-ацетиламинобензолсульфохлорида (IV), 100 *мл* CH_2Cl_2 и 0,2 моля + 10% $(CH_3)_3N$ в 60 *мл* C_6H_6 перемешивают 6 час. при 20° и полностью отгоняют р-ритель; выход *бис*-4-(*n*-ацетиламинобензолсульфонил)-амино-2-метил-6-метоксипиримидина 79%, т. разл. > 200°. Сырой продукт конденсации кипятят с 250 *мл* 10%-ного NaOH, обесцвечивают углем и гидросульфитом и подкисляют до pH 6; для очистки р-р сырого продукта конденсации в 550 *мл* воды подщелачивают до pH 8—8,5, обрабатывают углем и гидросульфитом и при pH 6 выделяют I (R = R′ = CH_3) (V), выход 21 *г*, т. пл. 146°. Аналогично получают следующие I: R = CH_3, R′= C_2H_5 (т. пл. 166°); R = CH_3, R′= C_3H_7 (т. пл. 168°); R = C_2H_5, R′ = CH_3 (т. пл. 161°). Из 13 *г* III, 22,3 *г* IV, 11,1 *г* пиридина в 50 *мл* C_6H_6 через 24 часа получают 17 *г* 4-(*n*-ацетиламинобензолсульфонил)-2-метил-6-метоксипиримидина, т. пл. 210° (из сп.). 15 *г* этого в-ва омыляют 1 час 90 *мл* 10%-ного NaOH; выход V 12,4 *г*. 0,1 моля 2-метил-4,6-дихлорпиримидина, 0,1 моля *n*-ацетиламинобензолсульфамида, 12,8 *г* K_2CO_3 нагревают 2 часа при 180—190° с 1 *г* медной бронзы, растворяют в воде, фильтруют, обесцвечивают углем и гидросульфитом, при pH 6 отделяют примеси и затем подкисляют CH_3COOH до pH 3—4; выход 4-(*n*-ацетиламинобензолсульфонил)-амино-2-метил -6-хлорпиримидина 15 *г*. 8 *г* сырого продукта нагревают 1 час с 3,2 *г* Na в 80 *мл* CH_3OH, остаток после отгонки р-рителя кипятят 1 час с 80 *мл* 10%-ного NaOH и после очистки получают V. М. Колосова

24581 П. Производные *v*-триазоло [*d*] пиримидина и способ их получения. Паркер, Уэбб (Derivativives of v-triazolo (d) pyrimidine and methods of preparing the same. Parker Robert P., Webb John S.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 513469, 7.06.55

Соединения общей ф-лы (I) (R′ и R″— амино, диал-

I

киламино, меркапто, алкилмеркапто или ОН, а А — ароматич. или гетероциклич. остаток), получают обработкой HNO_2 пиримидина с R′, R″ и NH_2, соответственно, в положении 2, 4 и 6. Указаны: 2-фенил-5-амино-7-окси-2-*v*-триазоло[*d*]пиримидин и 2-(3-пиридил)-5-амино-7-окси-2-*v*-триазоло[*d*]пиримидин. О. Магидсон

24582 П. Превращение *бис*-(*n*-ацетиламинобензолсульфонил)-4-аминопиримидинов в моно-(*n*-ацетиламинобензолсульфонил)-4-аминопиримидины. Лоп, Люре (Verfahren zur Überführung von Bis-(p-acylaminobenzolsulfoyl)-4-aminopyrimidinen in Mono-(p-acylaminobenzolsulfoyl)-4-aminopyrimidine. Loop Werner, Lührs Frich) [Nordmark — Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 922412, 17.01.55

Способ превращения *бис*-(*n*-ациламинобензолсульфонил)-4-аминопиримидинов в моносоединения с одновременным получением соответствующих *n*-ациламинобензолсульфамидов отличается тем, что *бис*-производные обрабатывают избытком 2—10%-ного водн. или спирт. р-ра NH_3 при 105—150°. 10 *кг бис*-*n*-ацетиламинобензолсульфонил)-4-амино-2,6-диметилпиримидина и 50 *л* 2,5%-ного водн. NH_3 нагревают 1 час в автоклаве при 120°. Реакционную массу охлаждают, отфильтровывают *n*-ацетиламинобензолсульфамид (выход 63%), фильтрат подкисляют до pH ∼5 и выделяют 4-*n*-ацетиламинобензолсульфамидо-2,6-диметилпиримидин, выход 88,9%. Гидролиз этих соединений приводит, соответственно, к 4-*n*-аминобензолсульфамидо-2,6-диметилпиримидину, т. пл. 237—239°; и *n*-аминобензолсульфамиду, т. пл. 163—164°. М. Колосова

24583 П. Оксадиазолопиримидины и способ их получения. Бут, Уоллер (Oxadiazolopyrimidines and method of preparing the same. Boooth James H., Waller Coy W.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 513468, 7.06.55

Оксадиазолопиримидины общей ф-лы (I) где R—OH или NH_2 получают взаимодействием 2,5-диамино-4,6-диокси или 2,4,6-триокси-5-аминопиримидина (или их

I

солей) с азотистой к-той в р-рителе. Указаны соединения: 5-амино-7-окси(3,1,2)оксадиазоло(4,5-*d*)пиримидин; 5,7-диокси(3,1,2)оксадиазоло(4,5-*d*)пиримидин. О. Магидсон

24584 П. Метод получения сапонина конского каштана. Бёдеккер (Verfahren zur Herstellung von Kastanien-Saponin. Boedecker Friedrich) [Riedelde Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 916664, 21.08.54 [Pharmaz. Ind., 1954, 16, № 11, 472 (нем.)]

Экстракцией конского каштана (*Aesculus hippocastanum*) гидрофильным органич. р-рителем, напр. метиловым алкоголем, и последующим удалением р-рителя получают сырой экстракт сапонина. Последний обрабатывают частично смешивающимся с водой р-рителем, напр. метилэтилкетоном; освобождая от сопутствующих в-в, водн. фазу упаривают. Образованию пены при упаривании водн. р-ра препятствуют поддержанием в водн. р-ре постоянного кол-ва органич. р-рителя, напр. CH_3OH. Остатки влаги удаляют осторожно, напр. в вакууме. Таким образом, получают порошкообразный, неклейкий продукт, пригодный для дальнейшей переработки в стойкий негигроскопичный фармацевтич. препарат. Н. Бугрим

24585 П. Стабилизированные растворы тиамина. Мацек (Stabilized solutions of thiamine. Macek Thomas J.) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 510754, 8.03.55

Для приготовления устойчивых р-ров (для парентерального применения) комплекса витаминов В растворяют мононитраттиамин, рибофлавин, хлоргидрат пиридоксина и ниацинамида в водн. р-ре хлорбутано-

ла (вариант — р-р мононитрата тиамина, рибофлавина, хлоргидрата пиридоксина и мисцинамида в воде) и устанавливают pH р-ра 3,5—4,5 прибавлением растворимой в воде, не токсичной неорганич. к-ты, напр., соляной. Ю. Вендельштейн

24586 П. Эфиры пантотеновой кислоты, их промежуточные продукты и способы их получения. Гаррис, Фолкерс (Esters of pantothenic acid, intermediates thereof, and processes for their production. Harris Stanton A., Folkers Karl) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 512955, 17.05.55

(+)-α- γ-Диокси- β, β -диметилбутирамид (т. пл. ~ 94°, $[\alpha]^{20}D$ + 25° в 2%-ном р-ре в метаноле) получают обработкой жидким NH_3(—)-α-окси- β, β-диметил- γ-бутиролактона. Ю. Вендельштейн

24587 П. Очистка препаратов витамина. Дринкард, Рудкин, Соломонс III (Purification of vitamin preparations. Drinkard Russell D., Rudkin George O., Jr, Solomons III, Isaiah A.) [Chas. Pfizer and Co., Inc.]. Канад. пат. 513165, 24.05.55

Для очистки препаратов витамина путем обработки загрязненных р-ров, содержащих витамин B_{12} (**I**), основными ионообменными смолами, водн. р-ры **I**, содержащие 50—110 γ**I**/*мл*, полученные разбавлением концентратов **I**, содержащих 2000—4000 γ чистого **I**/*г* (считая на сухое основание), пропускают не менее одного раза через колонку с обработанной щелочью основной ионообменной смолой (напр., смолой, содержащей амино- или гуанидиновые группы) и затем элюируют витамин. Ю. Вендельштейн

24588 П. Способ получения бисметиленовых производных L-сорбозы. Хосокава, Яги, Наито (Verfahren zur Herstellung von Bis-methylenabkömmlingen der L-Sorbose. Hosokawo Masuo, Yagi Hiroshi, Naito Kenje) [Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd]. Пат. ФРГ 921326, 13.12.54 [Pharmaz. Ind., 1955, **17**, № 6, 263 (нем.)]

Способ получения бисметиленовых производных L-сорбозы, применяемых при произ-ве витамина С, отличается тем, что при употреблении ультразвука продолжительность конденсации L-сорбозы с ацетоном, метилэтилкетоном, циклогексаноном или другими кетонами сокращается с 20 час. до 1 часа при 21° и 0,5 часа при 30°. М. Колосова

24589 П. Выделение витамина B_{12} с применением кислых солей. Мак-Кормик, Мюллер (Separating vitamin B_{12} using acid salts. McCormick J. Robert D., Mueller Siegfried A.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 509642, 1.02.55

К водн. р-ру витамина B_{12}, содержащему загрязнения, прибавляют растворимую в воде соль практически не растворимой в воде твердой карбоновой к-ты, содержащей не более 12 атомов С, напр. оксибензойной, фталевой или α-нафталинуксусной к-ты; полученный р-р обрабатывают достаточным кол-вом минер. к-ты для осаждения свободной, не растворимой в воде карбоновой к-ты, отделяют образовавшийся осадок и выделяют из него витамин B_{12}, причем кол-во растворимой в воде соли должно быть достаточным для образования из нее карбоновой к-ты в избытке, сравнительно с ее растворимостью в указанном водн. р-ре. Ю. Вендельштейн

24590 П. Способ получения новых веществ, обладающих действием витамина B_1. Мацукава, Кавасаки (Verfahren zur Herstellung neuer Vitamin-B_1-Abkömmlinge. Matsukawa Taizo, Kawasaki Hajime) [Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd]. Пат. ФРГ 929551, 27.06.55

Вещества общей ф-лы (**I**):

```
    N = C(NH2)C — CH2N(CHO)C(CH3) = C(SR″)CH2CH2OR‴
    |           ‖
R′— C  =  N  —  CH   I
```

(R′— метил или этил, R″— ацил, R‴— H или ацил) получают действием ацилирующих в-в (ангидридов или хлорангидридов карбоновых к-т) в некислой среде на соединения общей ф-лы (**II**):

```
                       |——————————|
    N = C(NH2) — C — CH2N = CHSC (CH3) = CCH2CH2OR‴
    |            ‖      ⋮          |_______________|
R′— C  =  N  ——  CH    OH                              II
```

где R′ и R″ имеют то же значение, что в ф-ле **I**. Патентуемые соединения превращаются в кишечнике в в-ва, подобные витамину B_1 (**III**), обладают в организме активностью **III**, но не подвергаются разрушающему действию факторов, разлагающих **III**. К р-ру 2 *г* HCl — **III** в 5 *г* воды прибавляют 7 *г* 10%-ного р-ра NaOH и 1,5 *г* уксусного ангидрида, поддерживая щел. р-цию добавлением NaOH. Продукт р-ции высаливают NaCl, перекристаллизовывают из смеси бензола и петр. эфира и получают с выходом 1,7 *г* соединение, отвечающее ф-ле **I**, где R′— CH_3 R″ и R‴— CH_3CO, т. пл. 122—123° (разл.), хлоргидрат, т. пл. 119—120° (разл.), легко растворим в воде, спирте, ацетоне, этилацетате, посредственно — в эфире и бензоле и трудно — в петр. эфире. Аналогично, действием бензоилхлорида на HCl — **III** получено соединение ф-лы **I**, где R′— CH_3, R″ и R‴ — C_6H_5CO, т. пл. 173—174° (разл.); действием *n*-нитробензоилхлорида соединение ф-лы **I**, где R′—CH_3, R″ — *n*-$O_2C_6H_4CO$ и R‴ — H, т. пл. 135° (разл.); действием уксусного ангидрида на HBr-бензоил-**III**-соединение с значениями R′— CH_3, R″— CH_3CO и R‴— C_6H_5CO, т. пл. 141—142° (разл.); действием пропионового ангидрида на HBr-бензоил-**III** соединение со значениями R′— CH_3, R″— C_2H_5CO и R‴— C_6H_5CO, т. пл. 134—135° (разл.); действием масляного ангидрида на HBr-бензоил-**III** соединение с R′— CH_3, R″— C_3H_7CO и R‴— C_6H_5CO, т. пл. 107—108° (разл.); действием *n*-нитробензоилхлорида на HBr-бензоил-**III** соединение с R′— CH_3, R″— *n*-$NO_2C_6H_4CO$ и R‴— C_6H_5CO, т. пл. 169—170° (разл.); действием пропионового ангидрида на HCl-**III** соединение с R′— CH_3, R″ и R‴— C_2H_5CO, т. пл. 104—105° (разл.), HCl-соль, т. пл. 188—189° (разл.); действием этилового эфира хлоругольной к-ты на HBr-бензоил-**III** соединение с R′— CH_3, R″— C_2H_5OCO и R‴ — C_6H_5CO, т. пл. 141—142°; действием масляного ангидрида на HCl-**III** соединение с R′— CH_3, R″ и R‴— C_3H_7CO, т. пл. 129—130° (разл.); действием уксусного ангидрида на HCl-гомо-**III** (соединение структуры **III**, в котором метильная группа в положении 2 пиримидинового кольца заменена этильной) соединение с R′ — C_2H_5, R″ и R‴ — CH_3CO, т. пл. 113—114° (разл.) и действием бензоилхлорида на HCl-гомо-**III** соединение с R′ — C_2H_5, R″ и R‴ — C_6H_5CO, т. пл. 171—173° (разл.). Перечисленные соединения кристаллизуются в бесцветных призмах. Токсичность первого из указанных соединений в 5 раз меньше таковой хлогидрата витамина B_1. Ю. Вендельштейн

24591 П. Получение кетостероидов (Preparation of keto-steroids) [Merck & Co., Inc.]. Австрал. пат. 164831, 15.09.55

Патентуется способ восстановления Δ^8-циклопентанполигидрофенантрена с строением колец В и С (**I**): с

I

применением восстановительного агента, при котором образуется соответствующее насыщ. соединение циклопентанпергидрофенантрена с сохранением СО-группы. Патентуется также Δ^{22}-3,11-дикетоэргостен. Ю. В.

24592 П. Окисление 9-гало-11β-оксистероидов. Фаррар (Oxidation of 9-halo-11β-hydroxy steroids. Far-

r a r M a r t i n W.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2707190, 26.04.55

Для окисления 11β-оксигруппы в 11-кетогруппу в соединениях ф-лы (I) (X — атом галоида, *D* — 5—6-членное насыщ. карбоциклич. кольцо) на I действуют гипогалоидной к-той. И. Горбовицкий

24593 П. Карбонилоксистероиды. Х о г г, Б и л, Л и н к о л н (Carbonyloxy steroids. H o g g J o h n A., B e a l P h i l i p F., L i n c o l n F r a n k H., J r.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2707184, 26.04.55

Патентуются соединения общей ф-лы (I), где R — α- или β- OH, или кислород кетонного характера; R′, R″, R‴ — H или углеводородные радикалы, содержащие < 9 атомов C; $n = 0$ или 1; R″ и R‴ вместе содержат < 9 атомов C. И. Горбовицкий

24594 П. Способ получения Δ^9-3,20-дикето-17α-окси-21-ацетоксипрегнена. Г р е й б е р, У э н д л е р (Process of preparing Δ^9-3,20-diketo-17α-hydroxy-21-acetoxy-pregnene. G r a b e r R o b e r t P., W e n d l e r N o r m a n L.) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2728783, 27.12.55

Действием дегидратирующего агента на 3,20-дикето-11β, 17α-диокси-21-ацетоксипрегнен получают $\Delta^{9(11)}$-3,20-дикето-17α-окси-21-ацетоксипрегнан. Ю. В.

24595 П. Соединения циклопентанфенантрена и способ их получения (Cyclopentanophenanthrene compounds and a method for the preparation therof) [American Syntex, Inc.]. Англ. пат. 718327, 10.11.54

Получают 22-изоаллоспиростан-3β-ол-11-он восстановлением H_2 22-изоаллоспиростан-3,11-она (I) в присутствии катализатора, напр. скелетного Ni, предварительно восстановленного. Гидрирование I можно проводить в р-рителе, напр. спирте; I получают окислением хромовой к-той в среде уксусной к-ты 22-изоаллоспиростан-3β, 11α-диола. Ю. Вендельштейн

24596 П. Способ получения антибиотически действующих веществ. Х е с с е, Р у д о л ь ф, Р е н к х о ф ф, И м х а у з е н (Verfahren zur Gewinnung von antibiotischen Wirkstoffen. H e s s e E r i c h, R u d o l p f W a l t e r, R e n c k h o f f G u s t a v, I m h a u s e n K a r l - H e i n z) [Imhausen & Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 928317, 31.05.55

Указанные в-ва получают, экстрагируя культуральные жидкости туберкулоактивных штаммов из группы *Escherichia coli* липоидорастворяющим р-рителем, как то: эфиром, петр. эфиром, CH_2Cl_2, этилацетатом, метилэтилкетоном, бутанолом и др. Экстрагирование производят при т-ре < 45° и pH < 7. Так, при извлечении 3-недельной культуры эфиром при pH 4,8 получают 0,5 *г* в-ва на 1 *л* культуральной жидкости. Экстракты представляют собою желтые масла, из которых через некоторое время выделяются кристаллы. Они являются сильными туберкулоцидами и действуют также при паратифе, тифе и стрептококках. О. Магидсон

24597 П. Очистка солей пенициллина. К л а п е м, Г л и с т е р, М а к - К о м б и, У а й л д (Purification of penicillin salts. C l a p h a m P e r c y V e r d u n, G l i s t e r G e o r g e A., M c C o m b i e J o h n T., W i l d A n t h o n y M.) [The Distillers Co. Ltd]. Канад. пат. 515475, 9.08.55

Пенициллин (I) очищают осаждением его в виде прокаина-I, промывкой последнего водой и органич. р-рителями и суспендированием в смеси воды и несмешивающегося с водой органич. р-рителя, напр. алифатич. спирта, кетона, эфира карбоновой к-ты или хлорированного алифатич. углеводорода; суспензию прокаин- I подвергают гидролизу при т-ре не выше 20° разб. водн. р-рами к-т или разб. водн. р-рами щелочей, размешивают смесь воды и органич. р-рителя и разделяют слои воды и органич. р-рителя, получая в последнем р-р освобожденного очищ. I, который превращают в щел. или щел.-зем. соли I действием щел. соединений щел. или щел.-зем. металлов. Ю. Вендельштейн

24598 П. Способ получения трудно растворимых солей пенициллина. Я н з е н, М ю к т е р (Verfahren zur Herstellung von neuen schwerlöslichen Penicillinsalzen. J a n s e n E r i c h, M ü c k t e r H e i n r i c h) [Chemie Grünenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 917604, 6.09.54 [Pharmaz. Ind., 1955, **17**, № 6, 262 (нем.)]

Пенициллин (напр., бензилпенициллин) или его функциональные производные обрабатывают йодированным в ядре диэтиламиноэтаноловым эфиром 4-аминобензойной к-ты или его солями. Р-цию можно проводить в органич. р-рителе, напр., в эфире CH_3COOH и низшего спирта $C_3 - C_5$. 2-йодпрокаиновая соль пенициллина обладает туберкулостатич. действием в разведении 1 : 100 000. М. Колосова

24599 П. Способ получения производных пенициллина. Э п п и н г е р, Ш ё р н и г, Ф и ш е р (Verfahren zur Herstellung von Penicillinderivaten. O e p p i n g e r H e i n z, S c h ö r n i g L u d w i g, F i s c h e r E r n s t) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 924865, 10.03.55

Способ состоит в проведении р-ции между 1 молем пенициллина (предпочтительно, пенициллином G) и 1 молем кетимина (предпочтительно, циклич. кетимина) или между их солями; среда — органич. р-рители или вода. В случае свободных пенициллина и кетимина р-цию целесообразнее проводить в органич. р-рителе или смеси р-рителей, предпочтительно, эфире, этилацетате и бутилацетате. Получаемые производные большей частью легко отделяются от р-рителя; они весьма стойки, терапевтич. действие пенициллина в них полностью сохраняется. Так, 2,141 *г* *d*-камфоримин-нитрата или эквивалентное кол-во хлоргидрата смешивают с 8 *мл* воды, добавляют 25 *мл* эфира и 15 *мл* 1 н. NaOH, отделяют в делительной воронке эфирный р-р, водн. р-р повторно экстрагируют. 15 *мл* эфира и соединенные эфирные экстракты камфоримина высушивают над Na_2SO_4. К р-ру 3,56 *г* пенициллин G-натрия в 50 *мл* воды с т-рой 4° добавляют 50 *мл* бутилацетата, при взбалтывании разбавляют 15 *мл* 10%-ной H_3PO_4, при pH 2 отделяют бутилацетатный р-р, содержащий свободный пенициллин, водн. р-р повторно экстрагируют 20 *мл* бутилацетата, соединенные экстракты высушивают над Na_2SO_4 и смешивают с эфирным р-ром *d*-камфоримина. Продукт р-ции, *d*-камфоримин-пенициллиновая соль, немедленно выделяется в виде кристаллич. порошка, который, после непродолжительного стояния, отсасывают; выход 83,4%, т. спекания 80°, т. пл. 90°. Соль легко растворяется в спирте, CH_3OH и ацетоне, хуже в хлф. и CH_2Cl_2, трудно в эфире, бзл., бутилацетате и лигроине. 100 *г* воды растворяют 0,14 *г* указанной соли при 24°, что делает ее пригодной для изготовления препаратов, подлежащих длительному хранению, она легко переносится организмом. Аналогично получены препарат той же соли с т. спекания 83° и т. пл. 88—89°, фенхиминпенициллиновая соль с т. спекания ~ 85° и т. разл.

120° и препарат этой же соли с т. спекания 109° и т. разл. 120°. Я. Кантор

24600 П. Получение бензилпенициллина. Вудрафф, Ларсен (Production of benzyl penicillin. Woodruff Harold B., Larsen Alma H.) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 513958, 21.06.55

Для получения бензилпенициллина в культуральную жидкость, содержащую фенилацетилэтаноламин, вводят непигментный мутант *Penicillium chrysogenum* Q-176, способствующий повышенным выходам пенициллинов и образованию бензилпенициллина в отношении более 80% к общему кол-ву пенициллинов и в кол-ве более $^2/_3$ *мг* на 1 *мл* ферментированной среды, и ферментируют указанную среду в аэробных глубинных условиях. Ю. Вендельштейн

24601 П. Водные суспензии пенициллина, содержащие инозитофосфорные кислоты и их соли. Бакуолтер, Каплан (Aqueous penicillin suspensions comprising inositol phosphoric acids and their salts. Buckwalter Frank Harold, Kaplan Murray A.) [Bristol Labs., Inc.]. Пат. США 2723938, 15.11.55

Для получения устойчивых суспензий нерастворимых солей пенициллина прибавляют к суспензии инозитофосфорные к-ты или их соли, по преимуществу Na-соль фитина, в кол-ве 0,1—2%. В состав композиции могут входить также лецитэин, «твин 40», «спан 40», цитрат Na, бутилпарабен. Пенициллин может быть в виде новокаин-бензилпенициллина (БП), *l*-эфенамин-БП, NN′-дибензилэтилендиамин-ди-БП, дегидроабиетиламин-БП. Эти суспензии хорошо выдерживают хранение в течение 2 месяцев и при 37% конц-ии сохраняются во флаконах, покрытых силиконами. О. Магидсон

24602 П. Способ получения терапевтически активных солей соединений ряда стрептомицина. Мюктер, Янсен (Verfahren zur Herstellung von therapeutisch wirksamen Salzen von Verbindungen der Streptomycinreihe. Mückter Heinrich, Jansen Erich) [Chemie Grünenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 937049, 29.12.55

Стрептомицин или дигидрострептомицин (I) вводят в р-цию обмена с алифатич. карбоновой к-той, содержащей 16—18 атомов С, из которых 4—6 атомов С замкнуто в одноядерное, ненасыщ. кольцо, причем получают однородные или смешанные нейтр. соли, проявляющие значительно большую активность при лечении проказы, чем хаулмугровая к-та (II) и, особенно при лечении туберкулезных заболеваний (при одновременной инъекции I и II несколько повышается активность I, но II вызывает сильное раздражение). Указанные соли устойчивы, легко переносимы, удобны в применении и, вследствие малой растворимости, обладают длительным действием. Туберкулостатич. тормозящая граница находится для I при 1 γ/*мл*, для II-Na при 100 γ/*мл*, для хаулмуграта-I при 0,1 γ/*мл*. К р-ру 2,91 *г* основания I в 25 *мл* воды прибавляют р-р 4,2 *г* II в 20 *мл* спирта; выпадающий маслянистый осадок подвергают высушиванию вымораживанием и получают с колич. выходом хаулмуграт-I, трудно растворимый в воде. Этот препарат получают также взаимодействием 3,77 *г* сульфата-I в 25 *мл* воды с р-ром 4,38 *г* Na-соли II в 20 *мл*. спирта. Получаемые соли не обладают определенной т-рой плавления. Ю. Вендельштейн

24603 П. Стрептомициламины и их получение. Уинстен, Кац, Сафир (Streptomycylamines and production thereof. Winsten Walter A., Katz Murray, Safir Sidney R.) [Schenley Industries, Inc.]. Канад. пат. 510546, 1.03.55

Для получения производных стрептомициламина (I), обладающих свойствами антибиотика, стрептомицин или его производные, содержащие характерную альдегидкарбонильную группу, вводят в р-цию с алифатич. α-аминомеркаптосоединениями с прямой цепью в р-рителе и восстанавливают продукт р-ции с помощью скелетного Ni. В получаемых в-вах карбонильная группа исходного материала замещена алкиламинометиленовыми группами или их замещ. напр., арилзамещ. Гидрированный продукт выделяют из реакционной смеси. Описанным способом получают, напр., N-(1-карбокси)-этил-I, N-этил-I и N-(1-карбэтокси)-этилстрептомицин. Ю. Вендельштейн

24604 П. Способ получения хлорамфеникола. Кирхенштейнер (Procedimiento para la obtención de cloramfenicol. Kirchensteiner Hans) [Parke Davis & Co.]. Мекс. пат. 55673, 21.07.55

D — (—)-трео-1-(*n*-нитрофенил) - 2 - дихлорацетиламинопропандиол-1,3 получают гидролизом производного оксазолина нагреванием с водой на кипящей водяной бане или растворением в разб. минер. к-те (напр., HCl). Производное оксазолина получают конденсацией D-трео-1-(*n*-нитрофенил)-1,2-аминопропандиола-1,3 с дихлорацетиминовым эфиром. И. Гонсáлес Фернáндес

24605 П. Способ обогащения родомицинов. Боне, Бауэр (Verfahren zur Anreicherung von Rhodomycinen. Bohne Arnold, Bauer Klaus) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 925065, 10.03.55

Обогащение родомицинов, антибиотиков из мицеллия и культуральной жидкости *Actinomyces purpurescens nov. spec.* производят пропусканием слабокислого или нейтр. р-ра через катионит, содержащий карбоксильные группы, адсорбат затем вымывают кислым р-рителем, из которого родомицины осаждают в виде труднорастворимых солей. Напр., 1 *кг* воздушно-сухого мицеллия трижды обрабатывают по 5 *л* 1 н. H_2SO_4 в спирте, экстракт устанавливают NaOH при охлаждении до pH 6,5. Отфильтровывают от выпавшего Na_2SO_4 и пропускают через колонку 77 *см* высотой, заполненную катионитом, промывают адсорбат спиртом и вымывают 0,5 н. H_2SO_4 в 30%-ном спирте. Элюат (3 *л*) нейтрализуют и осаждают пикриновой к-той 9 *г* пикрата родомицина. О. Магидсон

24606 П. Гидрированный карбомицин. Мессина, Регна (Hydrogenated carbomycin. Messina Nicholas V., Regna Peter P.) [Chas. Pfizer and Co., Inc.]. Канад. пат. 513166, 24.05.55

Для получения гексагидрокарбомицина или тетрагидрокарбомицина гидрируют карбомицин (напр., в спирт. р-ре) в присутствии катализатора, напр., Pd/C, до присоединения 4—6 атомов водорода. Ю. Вендельштейн

24607 П. Эндомицин и способ его получения. Готлиб, Картер (Endomycin and process for its production. Gottlieb David, Carter Herbert E.) [The Upjohn Co.]. Канад. пат. 513197, 24.05.55

Для получения эндомицина вводят споры и вегетативный мицеллий *Streptomyces endus* в водн. питательную среду, содержащую моносахарид, сухие пивные дрожжи, соевую муку и ионы NH_4, K, Na, PO_4, Cl и SO_4, ферментируют при 20—35° в течение 44—144 час. при pH 6—8,5, подкисляют до pH 4—4,5, отделяют от водн. р-ра нерастворимый мицеллий и эндомицин и выделяют последний также из мицеллия. Пример питательной среды: 25 ч. сахара, 2,4 ч. сухих пивных дрожжей, 5 ч. $(NH_4)_2SO_4$, 8 ч. $CaCO_3$, 0,4 ч. KH_2PO_4, 7 ч. муки бобов сои и 4 ч. NaCl или KCl при pH 6—8,5 (указано также 4,8); ферментирование проводят при 24°, пропуская воздух через водн. р-р. Ю. Вендельштейн

24608 П. Выделение и очистка микобацидина. Данн (Recovery and purification of mycobacidin. Dann Murray) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 513088, 24.05.55

Для выделения микобацидина (I) из его загрязненных водн. р-ров их обрабатывают 0,5—5 *мг* активированного угля (вариант 1—2 *мг*) на 1γ-активности I при pH 3—4, отделяют активированный уголь с адсорбированным им I и элюируют водн. р-рителем, содержащим не менее 5 об.% органич. р-рителя — низших алкильных спиртов, низших алкилкетонов или эфиров низших спиртов и низших жирных к-т, напр. р-рителем, состоящим из равных частей ацетона и воды с добавлением к нему достаточного кол-ва NH_4OH для установления pH 7—12. Ю. Вендельштейн

24609 П. Соединения окситетрациклина. Гордон (Oxytetracycline compounds. Gordon Philip N.) [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Канад. пат. 516567, 13.09.55

Патентуются соединения общей ф-лы (I), где R′ — H, OH или эфирная группа, содержащая до 6 атомов C в главной цепи, R″ — H или Cl, R‴ — эфирная группа, содержащая до 6 атомов C в главной цепи; R″ — Cl, когда R′ — H; R″ — H, если R′ — эфирная группа, содержащая до 6 атомов C в главной цепи; R″ — H, когда R′ — OH. Указанные соединения ф-лы I получают взаимодействием антибиотика тетрациклина с кислотным ангидридом, содержащим до 6 атомов C в главной углеродной цепи, напр., взаимодействием амфотерного окситетрациклина с $(CH_3CO)_2O$ при $\leqslant 35°$. В качестве примера приведен также 12α-ацетат хлортетрациклина. Ю. Вендельштейн

24610 П. Антибиотик P. A. 85 из *Streptomyces rimosus*. Дейвиссон, Таннер, Финли, Кейн (Antibiotic P. A. 85 from streptomyces rimosus. Davisson Jacob W., Tanner Fred W., Jr, Finlay Alexander C., Kane Jasper H.) [Chas Pfizer and Co., Inc.]. Канад. пат. 513163, 24.05.55

Для получения антибиотика P. A. 85 (I), активного противогрибкового агента, выращивают селекционированный вид *Streptomyces rimosus*, осаждают содержащийся в культуральной жидкости окситетрациклин в виде комплексной соли двувалентного металла, отфильтровывают осадок, адсорбируют содержащийся в фильтрате I адсорбентом и элюируют водн. органич. р-рителем; I представляет собой в-во кислотного характера, способное образовывать соли, растворимое в низших спиртах, мало растворимое в воде и ацетоне; кристаллогидрат I плавится при 149—153°; максимум поглощения в УФ-свете при 279, 291, 304 и 318 *мμ* максимум поглощения в ИК-свете (в минер. масле) при 1720, 1632, 1536, 1311, 1280, 1233, 1136, 1122, 1047, 1016, 973, 953, 922, 887, 851, 820, 802, 723 $см^{-1}$, [α]*D* 74° (в 1%-ном CH_3OH) с составом безводн. кристаллов: C — 53,5%, H — 7,43%, N — 1,76% и O (по разности) — 37,31%. Патентуются также соли I, в частности соли металлов антибиотика P. A. 85. Ю. Вендельштейн

24611 П. Антибактериальное вещество и способ его получения. Фолкерс, Пек (Antibacterial substance and process for the production thereof. Folkers Karl A., Peck Robert L.) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 512070, 19.04.55

Новое в-во, обладающее в чистом состоянии активностью против *E. typhi* и *E. coli*, а также соли и эфиры этого в-ва получают выращиванием *Penicillium notatum* Sp. в питательной среде, обработкой полученной культуральной жидкости ацетоном или хлф. для экстрагирования в-ва и выделением его из экстракта. Чистое в-во представляет собой желтые кристаллы, обладающие слабой красновато-оранжевой флуоресценцией, очень легко растворимые в пиридине, умеренно растворимые в метаноле, спирте, ацетоне, эфире и хлф., мало растворимые в бензоле и растворимые в воде, в кол-ве 1 *мг/мл* при 30°. Ю. Вендельштейн

24612 П. Разделение DL-1 (*n*-нитрофенил)-2-аминопропандиола-1,3 на оптические изомеры и получение L-основания для синтеза хлорамфеникола. Бернини (Resolución de los isomeros ópticos de (DL) y I-P nitrofenil-2-aminopropano-1,3-diol y preparación de la base i útil para la sintesis del chloramfenicol. Bernini Giuseppe) [Carlo Erba S. p. A.]. Мекс. пат. 55356, 6.04.55

Разделение DL-соединения и получение L-1-(*n*-нитрофенил)-2-аминопропандиола-1,3 основано на образовании соли при добавлении исходного в-ва к оптически активной дикарбоновой аминокислоте. При разделении полученных изомерных солей используют их различную растворимость в низших спиртах. И. Гонса́лес-Ферна́ндес

24613 П. Способ получения соединений ряда проазулен-11 и азулена. Феспер (Verfahren zur Gewinnung von Verbindungen der Proazulen-11- und Azulenreihe. Vesper Ludmig) [Nordmark-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 932515, 29.09.55

Предлагается проазуленсодержащие растения извлекать в мягких условиях щел. средством и из полученного р-ра выделять в виде свободной к-ты, или солей, или других производных соединения ряда азулена. Так, 500 *г* цветков тысячелистника перемешивают с 3 *л* 0,5 н. NaOH и оставляют в закрытом сосуде. Через ночь отжимают жидкость и остаток промывают водой. Объединенные фильтраты с налитым сверху слоем петр. эфира подкисляют 2 н. H_2SO_4. Слой петр. эфира окрашивается в глубокий синий цвет и одновременно в водн. слое выпадает твердый осадок. О. Магидсон

24614 П. Очистка лактальбумина. Ингл, Стал (Lactalbumin purification. Ingle James D., Stahl Raymond T.) [Swift and Co.]. Канад. пат. 512356, 26.04.55

Лактальбумин обрабатывают подкисленной водой с pH 2—5 и при 38—77°. О. Магидсон

24615 П. Способ получения труднорастворимых соединений инсулина. Краусс (Verfahren zur Herstellung von schwerlöslichen Verbindungen des Insulins. Krauß Wilhelm). Пат. ФРГ 934362, 20.10.55

Указанные соединения инсулина (I) получают р-цией I с тирозином (II). Так, 0,1 *г* кристаллич. I размешивают 10—15 мин. с 0,4 *г* II в 120 *мл* H_2O при 60° и фильтруют. При стоянии р-ра в холодильнике выпадает количественно инсулин-тирозинат. О. Магидсон

24616 П. Способ получения раствора гексилрезорцина для лекарственных целей. Боскамп (Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Hexylresorcin, insbesondere für Arzneimittelzwecke. Boskamp Arthur) [G. Pohl, Chemisch-Phazeutische Fabrik]. Пат. ФРГ 916208, 7.08.54 [Pharmaz. Ind., 1954, 16, № 11, 473 (нем.)]

Предложено стабилизировать капсулируемый гексилрезорцин в виде р-ра в касторовом масле (1 : 2). Указанный препарат сохраняет глистогонное действие, светоустойчив и предотвращает взаимодействие гексилрезорцина с желатиновой оболочкой. Я. Обуховский

24617 П. Антиконвульсивный состав. Каннингем, Кларк, Харнед (Anti-convulsant composition. Cunningham Raymond W., Clark Mary C., Harned Ben K.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 516895, 27.09.55

Патентуется препарат в дозированной форме, состоящий из 0,2—1,5 *г* N-бензил-β-хлорпропионамида в съедобных, напр., желатиновых капсулах, или спрессо-

ванный с необходимым кол-вом нетоксичного фармацевтич. связывающего агента. Ю. Вендельштейн

24618 П. Композиция против амёбиазов, содержащая 1,2-*бис*-(4′-арсонофениламино)-этан. Бис, Керни (Composition for combatting amoebiasis comprising 1,2-bis-(4′-arsono-phenylamino)-ethane. Beas Bernard, Kerny Phillipe) [Societe des Usines Chimiques Rhône — Poulenc]. Пат. США 2726984, 13.12.55

Указанный паразитоцидный препарат, эффективный при амёбиазах содержит 1,2-*бис*-(4′-арсонофениламино)-этан и его соли в 5—75%-ных композициях с фармацевтич. носителями для приготовления таблеток, простых и вагинальных суппозиториев и инъекционных р-ров. О. Магидсон

24619 П. Суппозиторий из двух составных частей. Хеттерик (Dual element suppository. Hetterick Raymond Delos) [The Lambert Co.]. Пат. США 2696456, 7.12.54

Патентуется суппозиторий из двух составных элементов: 1) сердцевины, состоящей главным образом из не растворимой в воде жировой основы, твердой при 20°, и плавящейся при т-ре тела, а также из смягчающего средства (масло — какао и т. п.) и содержащегося в нем лекарственного в-ва (перу-бальзам и т. д.); 2) наружной оболочки, твердой при 20° и диспергируемой при т-ре тела в жидкостях организма; оболочка состоит из диспергируемого в воде материала (гликоль, эфиры жирных к-т и т. п.), который является одновременно диспергирующим агентом для основы и содержится в кол-ве, достаточном для полного диспергирования основы. А. Травин

24620 П. Пасты для электрокардиографии (Electrocardiographic pastes) [Drug Houses of Aust Ltd]. Австрал. пат. 166881, 23.02.56

В состав патентуемых паст для электрокардиографии в качестве активной компоненты входит соединение четвертичного аммония общей ф-лы $(NR^1R^2R^3R^4)R$, где R^1, R^2, R^3, R^4 — алифатич. или ароматич. радикалы, одинаковые или разные, 2 или 3 из которых могут составлять части ароматич. или гетероциклич. кольца, а R — простая или комплексная катионная группа или группы. Ю. Вендельштейн

24621 П. Лечебные препараты против кожных повреждений, содержащие силоксан. Толбот (Siloxane containing dressing. Talbot Richard L.) [Silicote Corp.]. Пат. США 2727846, 20.12.55

Указанные препараты для обработки кожных ран, ожогов, экземы и т. п. содержат 3—45% (по объему) метил-, этил- или фенилсилоксана (с вязкостью от 20 до 60 000 *сст*) и 55—97% (по объему) петролатума или аналогичного нейтр. носителя. Смесь может содержать также некоторое кол-во SiO_2 в качестве наполнителя. Препараты обладают гидрофобными свойствами и достаточной адгезией к коже, инертны к моче, поту и желудочному соку и не раздражают кожу. А. Травин

24622 П. Таблетки с покрытием. Карролл, Спадаро (Coated tablets. Carroll Richard, Spadaro Daniel J.) [Winthrop-Stearns Inc.]. Канад. пат. 511074, 15.03.55

Таблетки, имеющие высокую структурную прочность, состоят из помещенного внутри медикамента и многослойного покрытия из гидравлич. или портланд-цемента. Толщина покрытия 0,75—1,5 *мм*. В частности, медикаментом может быть смесь гексилрезорцина с гидроокисью алюминия. О. Магидсон

24623 П. Импрегнированные таблетки соли. Даймонд (Impregnated salt tablet. Diamond Horace W.) [Morton Salt Co.]. Пат. США 24090, 15.11.55

Патентуются импрегнированные таблетки NaCl и способ их приготовления. Таблетки предназначены для приема внутрь для предотвращения вредного влияния высокой наружной т-ры на организм. Приготовленные обычным образом (при давлении 0,8—1,6 *т* на 1 *см*²) таблетки погружают при 122—124° на 10—60 сек. в расплавленный материал (парафин, пчелиный воск, стеариновая к-та и т. п.). В таблетках возникает внутренняя структура, которая замедляет их растворение в желудочно-кишечном тракте. Время дезинтеграции для импрегнированной таблетки достигает 73 мин., тогда как для обыкновенной таблетки оно равно 9 мин. А. Травин

См. также: Общие вопросы 6973Бх, 7895Бх. Неорганич. лекарств. в-ва 7790Бх, 7791Бх, 7988Бх. Органич. лекарств. в-ва 22895, 22949, 22953, 22954, 22973, 22982, 23013, 23034, 23035, 23037, 23038, 23046, 23060, 23156, 23157, 23165, 23211; 7280—7282Бх, 7867Бх, 7908Бх, 7931Бх, 7934Бх, 7942Бх, 7964Бх, 7965Бх, 7969Бх. Алкалоиды 23223, 23225, 23560—23563; 6889Бх, 7378Бх, 7918Бх, 7933Бх, 8002Бх. Витамины 23018, 23178, 23180, 23181; 6902Бх, 6912Бх, 6931Бх, 6952Бх, 7108Бх, 7121Бх, 7126—7128Бх. Гормоны 23135, 23142, 23145, 23147—23149; 6896Бх, 6905Бх, 6929Бх, 7181Бх, 7193Бх, 7634Бх, 7951Бх. Антибиотики 23182—23186; 7283Бх, 7284Бх, 7286Бх. Методы анализа 23175, 22230, 22254, 23408, 23545, 23548, 23555, 23564

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

24624. От нитропленки к триацетатной пленке. Больман (Von Nitrofilm zum Triazetatfilm. Bollmann Wilhelm), Fotografie, 1956, № 8, 211—212, 214 (нем.)

Описаны свойства нитроцеллюлозной основы и других видов безопасной основы, постепенно вытесняющих нитрооснову: 2- и 2½-замещенная ацетилцеллюлоза; смешанные производные целлюлозы, получаемые с применением, кроме уксусной, также пропионовой и масляной к-ты; триацетилцеллюлоза. В последнее время проводятся исследования по замене целлюлозы синтетич. в-вами — полиакрилнитрилами, полиамидами, смешанными полимерами и полиэфирами. В-во новой пленки Дюпон представляет собой продукт полимеризации этиленгликоля с диметиловым эфиром терефталевой к-ты. Эта пленка, получающаяся застыванием из жидкого состояния, дает малую усадку, не чувствительна к колебаниям т-ры, имеет хорошие механич. свойства и сохраняемость. К. Мархилевич

24625. Восстанавливающие сахара и альдегиды желатины. Часть II. Штейгман (Aldéhydes et sucres réducteurs des gélatines. II. Steigmann Albert), Sci. et inds. photogr., 1956, 27, № 6, 226—227 (франц.)

В части I данной работы (РЖХим, 1957, 2337) не был уточнен способ применения 1,3,5-трифенилтетразола (СТТ). На 0,5 *г* порошка испытуемой желатины в пробирке наливают при 20° 5 *мл* р-ра 2,5 *г* СТТ в 100 *мл* 4%-ного р-ра NaOH, разб. до 1 *л* дистилл. водой. В течение первого часа наблюдается красное окрашивание, которое может быть вызвано только альдегидами или глюкуроновой к-той, производной сахаров. По истечении часа нагревают жидкость на водяной бане до 65° в течение 7 мин. Усиление окрашивания при нагревании, вероятно, вызывается глюкозой, глюкозамином или каким-либо сахаром, свободным или слабо связанным с желатиной. Сахара, более прочно связанные с желатиной или менее реакционноспособные, реагируют только по истечении 30 мин. при 65°. SO_2 не вызывает р-ции с СТТ при содержании меньше 0,2% и при нагревании до 7 мин. Только альдегиды — производные сахаров или уроновой к-ты (редуктоны), по-видимому, реагируют с СТТ. Установлено, что р-ция, кото-

рая приписывалась глиоксалю, вызывалась продуктами полимеризации: чистый глиоксаль не действует на СТТ. С другой стороны, СТТ действует на сахара (глюкозу) только после образования в основном р-ре редуктонов, с которыми СТТ реагирует мгновенно на холоду. В то время как все желатины, в том числе содержащие рыбий клей, дают очень интенсивную цветную р-цию с антроном, СТТ позволяет ясно различать желатины; следовательно, можно считать, что ни одно из в-в, обнаруживаемых СТТ, не является столь прочно связанным с желатиной, как совокупность в-в, обнаруживаемых антроном. К. Мархилевич

24626. Современные неорганические проявители. Ньюман (A survey of modern inorganic developers. Newman A. A.), Brit. J. Photogr., 1956, **103**, № 5021, 384—386, 392 (англ.)

В статье рассматриваются четыре неорганич. проявителя (П) : 1. Железный П с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной к-ты (ЭДТУ). Жимковским предложен следующий П — запасные р-ры: 1) р-ра аммиака (аммиака уд. в. 0,910 1 ч., воды 9 ч. по объему) 525 *мл*, динатриевой соли ЭДТУ к-ты 140 *г*, воды до 1 *л*; 2) $FeSO_4$ 300 *г*, воды до 1 *л*; рабочий р-р: 3 ч. первого и 1 ч. второго по объему. П работает медленнее обычных, но не дает вуали; при увеличении конц-ии аммиака возрастает скорость проявления и вуаль. Второй П (без NH_3 и с иным содержанием двух других в-в) предложен Рашем и Русселом; продолжительность проявления в нем слоя мелкозернистой позитивной эмульсии — 7 мин. Оба П при окислении могут быть регенерированы электролитически. 2. Щавелево-титановый П (впервые предложенный Потаповым). П этого типа исследовал Жимковский, применивший введение аурамина и других красителей, причем получаются П, не уступающие известным П Д-16 и Д-76. Состав П Жимковского: $TiCl_3$ 6,3 *г*, щавелевокислого калия 28 *г*, KBr 1,7 *г*, аурамина 80 *мг*, воды до 1 *л*. При большей конц-ии аурамина или применении нескольких красителей можно получить оптич. плотности 4,0—4,7 при проявлении в течение 5—10 мин. 3. Титановый П с тетранатриевой солью ЭДТУ к-ты. Раш и Руссел предложили состав: $TiCl_3$ (в р-ре HCl) 15,4 *г*, тетранатриевой соли ЭДТУ к-ты 91,5 *г*, воды до 1 *л*. Продолжительность проявления позитивной хлоросеребряной эмульсии 3 мин. при 21°. Окисленный П регенерируют катодным восстановлением. 4. П с бромистым ванадием. Романом предложен П состава: VBr_2 0,40—0,45 *M*, HBr — 1,4 *M*; получается растворением 40 *г* V_2O_5 в 320 *мл* 48%-ной HBr с доведением объема р-ра до 1 *л*. П регенерируют катодным восстановлением; целесообразно оставлять ~10% ванадия в форме V^{3+}. Состав П, регенерированного таким способом: VBr_2 — 0,4 *M*, VBr_3 — 0,04—0,05 *M*, HBr — 1,4 *M*. Ванадиевый П не имеет индукционного периода и проявляет в 45—180 раз быстрее по сравнению с Д-16 и Д-76. П дешев и при регенерации может работать неограниченное время; недостаток — ядовитость солей V. Библ. 31 назв. К. Мархилевич

24627. Анализ проявляющих веществ методом хроматографии на бумаге. I. Качественное определение проявляющего вещества. Сасаи, Мидзудзава, Отака (ペーパークロマトグラフによる現像薬の分析. 第 1 報.現像. 主薬の定性. 笹井明, 水澤伸也, 大高進二), 日本寫眞學會會誌, Нихон сясин гаккай кайси, J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1954, **17**, № 2, 50—53 (япон.; рез. англ.)

Составные части фотографич. проявителей определялись методом хроматографии на бумаге, заключающимся в разделении и идентификации проявляющих в-в (ПВ). В качестве прибора использовался хроматографич. цилиндр модели Б (Тоуо — Роши Компани). Р-рители ПВ составлялись из *н*-бутанола, уксусной к-ты (лед.) и воды в соотношениях 4 : 1 : 5, и этилацетата, уксусной к-ты (лед.) и воды в соотношениях 4 : 1 : 2. После встряхивания смеси отделялся слой органич. р-рителя. В качестве капельного реактива применяли 2%-ный аммиачный р-р $AgNO_3$. Для хроматограмм (ХГ) использовали фильтровальную бумагу фирмы Тоуо № 50 (2 × 40 *см*²). По полученным ХГ рассчитывались значения R_f известных ПВ. Эти ХГ сравнивали с ХГ проявителей микродола, промикрола, атомала, атофина, микролина и др. Т. Ткаченко

24628. Некоторые принципы струйчатой обработки. Тернер, Енсен (Some principles of spray processing. Turner John R., Jensen Einar W.), J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs, 1956, **65**, № 2, 92—96 (англ.)

Струйчатая обработка фотоматериалов изучалась в эксперим. машине — герметически закрывающейся камере с мотором для циркуляции р-ров; рама с пленкой вставляется в машину, где пленка подвергается обработке струями различных р-ров, а также может подвергаться освещению для обращения. Струи р-ров полностью покрывают поверхность пленки при ее движении в камере. В другом варианте струи р-ров направляются на поверхность пленки через некоторые промежутки времени. Этот способ оказался более соответствующим требованиям практики в отношении равномерности плотности и воспроизводимости результатов. Для сопротивления струям необходимо натяжение пленки. Приведены описание и чертежи эксперим. машины из четырех отделений со струями, расположенными кольцеобразными группами через определенные интервалы. Обработка проводится в атмосфере азота с потреблением приблизительно 16 *л/час* в случае камеры, вмещающей 120 *м* пленки. Затруднения при струйчатой обработке: необходимость быстрого и равномерного действия проявляющего р-ра при поступлении пленки в проявочное отделение; трудность применения каплесдувателей; необходимость изменения состава обрабатывающих р-ров; невозможность наблюдения за пленкой на близком расстоянии. Преимущества: равномерность проявления; удобный доступ к пленке; устранение в помещении вредных паров и газов; простота установки, небольшая высота помещения и малая нагрузка на пол. К. Мархилевич

24629. Электролизная установка для извлечения серебра из фиксажных растворов и увеличения срока их годности. Дьюсенберг (A practical device for the recovery of silver and prolongation of life of fixing baths. Duisenberg Charles E.), J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs, 1956, **65**, № 8, 429—431 (англ.)

Описаны результаты испытаний различных лабор. способов электролизного извлечения Ag из фиксажей и исследования физ.-хим. факторов, влияющих на выход Ag при электролизе. Разработан портативный электролизер для извлечения Ag в фотолабораториях рентгеновских и радиологич. кабинетов. Установка смонтирована на горизонтальной панели из плексигласа, устанавливаемой на фиксажном баке. Прикрепленный к панели снизу вертикальный катод — вал с дисками из нержавеющей стали диам. 140 *мм*, вращающийся со скоростью 175 об/мин между двумя графитовыми пластинами — анодами, погружен в фиксаж в баке емкостью 38 *л* и выше. На панели расположен мотор и привод для вращения катода, питаемые постоянным током через селеновый выпрямитель с автотрансформатором, регулирующим силу тока от 0 до 10 *а*. Установка эффективна, поддерживает низкую конц-ию Ag в фиксаже, значительно увеличивает продолжительность работы фиксажа при большой экономии хим. в-в, требуемых для подкрепления р-ра и в

среднем дает 800 *мг* Ag при фиксировании пленки 35 × 43 *см*. Л. Крупенин

24630. Осадок гидрата окиси алюминия и органических веществ, образующийся в промывном баке. Хьюз, Хенн, Крабтри (An alum-organic wash tank sludge. Hughes K. R., Henn R. W., Crabtree J. L.), Photogr. Sci. and Techn., 1956, 3, № 3, 107—112 (англ.)

Одним из дефектов в фотографич. практике является налет на обработанной пленке при употреблении фиксажа с алюминиевыми квасцами. Налет образуется в промывном баке из осадка (I) очень мелких частиц, частично растворяющихся в сильных к-тах и щелочах с содержанием Al от 3,6 до 6,6%. Вследствие гидролиза соли алюминия при разбавлении фиксажа в промывном баке получается коагулирующий гидрат окиси алюминия. Кол-во I увеличивается с повышением содержания органич. в-в в промывной воде, а также с увеличением конц-ии квасцов в фиксаже, и уменьшается с понижением pH, будучи максим. при pH 7,5—8,0. Эффективным средством против образования I является лимонная к-та, однако она уменьшает дубящее действие фиксажа. Борная к-та менее снижает степень дубления и в то же время несколько уменьшает образование I; в отсутствие борной к-ты кол-во I сильно увеличивается. Уксусная к-та также оказывает положительное действие, связанное с понижением pH. Рекомендуется ряд мероприятий: уменьшение заноса фиксажа в бак, поддержание сильного тока и фильтрация промывной воды, прибавление (по каплям) к воде р-ра лимонной или уксусной к-ты, а также смачивающего в-ва, применение струйчатого промывания и ограничение продолжительности промывания. Налет удаляют протиранием пленки 5%-ным р-ром соли. Если негатив плохо задублен при фиксировании, его дубят в р-ре формалина и обрабатывают в 2%-ной соляной к-те. К. Мархилевич

24631. Роль тиосульфата в образовании сульфидной окраски при отбеливании. Левенсон, Шарп (The role of thiosulphate in the formation of sulphide stains during bleaching. Levenson G. I. P., Sharpe C. J.), J. Photogr. Sci, 1956, 4, № 4, 89—93 (англ.)

В процессе обращения изображений на бромосеребряных эмульсионных слоях при отбеливании р-ром бихромата получается изображение, окрашенное Ag_2S, если в первом проявителе содержится небольшое кол-во $Na_2S_2O_3$. Выяснено, что $Na_2S_2O_3$ адсорбируется серебром негативного изображения и не может быть удален даже конц. щел. р-ром H_2O_2. Адсорбированный $Na_2S_2O_3$ в отбеливателе разлагается с образованием Ag_2S. Сульфит препятствует окрашиванию только в присутствии AgBr, вблизи частиц Ag. Йодид действует как тормозитель окрашивания и в отсутствие AgBr. Действие йодида связано с наличием конкурирующей адсорбции ионов йода на частицах серебра, вследствие чего уменьшается адсорбция ионов тиосульфата. К. Мархилевич

24632. О разнице почернений фотографических слоев в сухом и влажном состоянии. Цвикки (Über den Unterschied der Schwärzungswerte photographischer Schichten in trockenem und nassem Zustand. Zwisky H.), Z. wiss. Photogr., 1955, 50, Teil 2, № 1-12, 415—424 (нем.)

Наблюдаемое при сушке изменение оптич. плотности (ОП) фотографич. слоя обусловливается усадкой зерен рыхлых клубков серебряных нитей, а также изменением положения зерен и площади их проекции. Слой грубозернистой аммиачной эмульсии после обычной обработки сушили 1½ часа при 18° и относительной влажности воздуха 60—65%. В результате сушки ОП уменьшалась с 2,40 до 2,05. После набухания слоя в воде в течение 30 мин. ОП оказалась равной 1,95. При повторной сушке ОП возросла до 2,03, что в дальнейшем повторялось. Значительное уменьшение ОП после первой сушки автор объясняет усадкой отдельных серебряных зерен, а небольшое увеличение ОП при сушке и уменьшение ее при набухании слоя — изменением площади проекции зерен вследствие изменения их положения. Размеры зерен определяли микрофотографированием расплавленной проявленной эмульсии. Для сравнения в тех же условиях микрофотографировали частицы стали аналогичных размеров. Установлено, что площадь проекции серебряных зерен при сушке уменьшалась в среднем на 12%, а стальных частиц — увеличивалась в среднем на 18%. Поскольку стальные частицы не дают усадки, увеличение площади их проекции можно объяснить только изменением их положения. Исследовалось также влияние степени плотности зерна. В одном случае сухой эмульсионный слой экспонировали и проявляли обычным способом, а в другом непосредственно после полива и застывания, т. е. набухшим. Почернения измеряли во влажном и сухом состоянии слоя. При набухшем слое ОП, а также γ получаются значительно бо́льшие по сравнению с ОП γ и ненабухшего слоя. Уменьшение ОП при сушке в этом случае также больше, чем в случае ненабухшего слоя. Эти результаты автор объясняет тем, что в случае набухшего слоя желатина представляет меньшее сопротивление, благодаря чему образуются более рыхлые зерна, которые при сушке подвергаются сильной усадке. К. Мархилевич

24633. Достижение различной градации фотографических бумаг. Плотников (Postizavanje zarnih gradacija kod fotografskog papira. Plotnikow Maks), Kemija u industriji, 1953, 2, № 4, 93—96 (хорв.)

Рассмотрены факторы, определяющие градацию фотобумаг. Исследовано влияние изменения условий изготовления AgCl, AgBr и AgClBr-эмульсий на их градацию. Описан метод определения градации фотобумаг. С. Бонгард

24634. О цветных проявляющих веществах. Мартинелли, Дель-Бо (Sulle sostanze rivelatrici cromogene. Martinelli P., Del Bo L.), Progr. fotogr., 1955, 62, № 6, 266—268 (итал.)

Испытывалось 24 цветных проявляющих в-ва: *о*- и *п*-аминофенолы и их производные, аминонафтолы, *о*- и *п*-фенилендиамин и многочисленные производные *п*-фенилендиамина в сочетании с диффундирующими компонентами 2,4-дибром-1-нафтолом, 1-фенил-3-метилпиразолоном (5) и 2,5-дихлор-1-ацетоацетанилидом и с недиффундирующими компонентами позитивной цветной пленки феррраниаколор. Проявляющую способность оценивали по оптич. плотности, получаемой под участком оптич. клина с плотностью 1. Цвет и плотность потемнений из получаемых красителей оценивали визуально. Проявители содержали в 1 *л* р-ра сульфита натрия 2 *г*, углекислого калия 70 *г*, бромистого калия 1 *г* и определенное кол-во проявляющего в-ва. Практически полезными являются только производные *п*-фенилендиамина, замещ. в одной аминогруппе. Приводятся рецепты проявителей Агфа для негативов (с диэтил-*п*-фенилендиамином); Агфа для фотобумаги (с этил-оксиэтил-*п*-фенилендиамином); Геверт (с диметил-*п*-фенилендиамином); Кодак SD—30 для негативной пленки истменколор (с этил-β-метансульфамино-3-метил-*п*-фенилендиамином) и Кодака SD-31 для позитивной пленки истменколор (с диэтил-3-метил-*п*-фенилендиамином). Приводится список проявляющих в-в выпускаемых фирмами Агфа, Анско, Бенако, Феррания, Джонсон, Кодак и Май-Бе-

кер, с их коммерческими и соответствующими хим. названиями. К. Мархилевич

24635. Практический вариант цветофотографического процесса. Михайлов В. Я., Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, № 5, 383—385

Экспериментально доказано и проверено в производственных условиях, что т-ру проявляющих р-ров и продолжительность обработки можно изменять в широких пределах. Разработан процесс получения цветных изображений, в котором для обработки негативов и позитивов применяют р-ры одинакового состава. В качестве проявляющего в-ва принят этилоксиэтил-*n*-фенилендиаминсульфат. Приведены рецептура обрабатывающих р-ров и продолжительности всех стадий обработки. При проявлении недодержанных снимков рекомендуется добавление в проявляющий р-р азотнокислого таллия, а при отсутствии цветового баланса вследствие более высокого коэфф. контрастности верхнего слоя — добавление спиртового р-ра йода. Т. Ткаченко

24636. Связь между разрешающей способностью общей и отдельных слоев в цветной многослойной пленке. Килинский И. М., Виленский Ю. Б., Гречко М. К., Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, № 5, 359—361

Исследовалась разрешающая способность (РС) общая и отдельных слоев шести образцов цветной негативной пленки, различающихся расположением компонент по слоям. Показано, что общая РС многослойной цветной пленки не зависит от порядка расположения красителей в слоях и определяется, в основном, РС верхнего слоя, независимо от цвета образующегося в нем красителя. Приведено объяснение почти равных величин РС общей и РС верхнего слоя цветной пленки. Т. Ткаченко

24637. Характеристики приготовленных местными средствами толстослойных фотографических эмульсий для регистрации ионизирующих частиц. Джорджеску (Caracteristicile unor emulsii fotografice groase, pentru inregistrarea particolelor ionizante, preparate cu mijloace indigene. Georgescu Iulia), Rev. Univ. «C. I. Parhon» si Politehn., Bucureşti, Ser. stiinţ. natur., 1953, № 2, 67—71 (рум.; рез. русс., франц.)

Описан способ изготовления AgBr-эмульсий для регистрации ионизирующих частиц. Приведен состав эмульсии и тип примененной желатины. Определение пробегов частиц известных радиоэлементов показало свойства слоев, сравнимые со свойствами аналогич. эмульсий других форм. С. Бонгард

24638 П. Протеины, содержащие цианэтильную группу, и способ их получения. Гейтс, Лоу (Proteins containing cyano ethyl groups and process of making them. Gates John W., Lowe Wesley G.) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канад. пат. 511766, 12.04.55

Цианэтильные производные протеинов получают смешением дисперсии протеина с акрилонитрилом. В частности, указаны: а) проведение р-ции при т-ре $\sim 43°$ pH 8,5—12; б) получение цианэтильного производного желатины смешением дисперсии желатины с акрилонитрилом при pH 8,5—12 с постепенным прибавлением разб. водн. р-ра NaOH. В. Уфимцев

24639 П. Сенсибилизация фотографических галоидосеребряных эмульсий (Sensitization of photographic silver halide emulsions) [Gevaert Photo-Producten N. V.]. Англ. пат. 727982, 13.04.55

Светочувствительность фотографич. галоидосеребряной эмульсии возрастает при введении в необходимом кол-ве в эмульсию и (или) в прилегающий слой соединений олова или соединений металла более электроположительного, чем серебро. В 1-м и 2-м примерах приведены величины светочувствительности AgBr, J- и AgCl, Br-эмульсий, сенсибилизированных хлорным золотом, хлористым оловом и их смесью. Т. Ткаченко

24640 П. Светочувствительные галоидосеребряные эмульсии и их применение (Photographic light sensitive silver halide emulsions and process using same) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Англ. пат. 724001, 16.02.55

Водный р-р бромида и тиоцианата обрабатывают р-ром соли серебра, чтобы осадить бромид и тиоцианат серебра. Осаждение проводят в присутствии желатины, эмульсия выстаивается, после добавления желатины снова выстаивается, и перед поливом в нее вводится гидразотиокарбонамид в качестве акцептора галоида. В эмульсионном слое образуется скрытое или прямое видимое (ПВИ) изображение при короткой экспозиции светом, богатым УФ-лучами. Скрытое изображение, образовавшееся при очень короткой экспозиции, становится видимым при последующем освещении лампами накаливания или дневным светом; оно со временем исчезает, но может быть усилено и сохранено проявлением, в частности проявителями, содержащими р-рители галоидного серебра, напр. KCNS. ПВИ сохраняют некоторый контраст после последующей продолжительной экспозиции, но могут быть также проявлены. Диапозитивы получают проявлением в присутствии р-рителей галоидного серебра, если проявляемые слои находятся в контакте с приемными слоями, содержащими центры конденсации (колл. Ag). В этом процессе изображения в экспонированных слоях усиливаются. Т. Ткаченко

24641 П. Фотографические эмульсии (Photographic emulsions) [Kodak A/Asia) Pty. Ltd]. Австрал. пат. 166186, 15.12.55

Патентуется светочувствительная галоидосеребряная эмульсия, содержащая небольшое кол-во соединений ртути из ряда молекулярных соединений солей ртути с гетероциклич. азотистыми соединениями, в которых по крайней мере 3 связи гетероциклич. атома N соединены с атомами С; аминозамещ. одноядерными ароматич. соединениями, в которых 3 связи атома N аминогруппы соединены с атомами С; галоидными кислыми солями указанных соединений или алифатич. аминов, содержащих по крайней мере 3 атома С. Т. Ткаченко

24642 П. Изготовление фотографических эмульсий. Джонс, Баллард (Preparation of photographic emulsions. Jones Jean E., Ballard Albert E.) [Canadian Kodak Co. Ltd.]. Канад. пат. 518197, 8.11.55

Патентуется способ изготовления галоидосеребряной эмульсии. К аммиачному р-ру окиси серебра, полученному растворением влажной окиси серебра в водн. аммиаке, добавляют от 0,5 до 1,0 экв. (по отношению к кол-ву соли Ag, пошедшему на приготовление окиси) соли аммония (I). Галоидное серебро получают смешением указанного р-ра с водн. р-ром галоидной соли в среде пептизирующего галоидное серебро гидрофильного коллоида. Летучие продукты удаляют из реакционной смеси испарением. В качестве I применяют карбонат, нитрат, сульфат, ацетат, цитрат и оксалат аммония. Особо указано применение карбоната, ацетата и цитрата аммония. С. Бонгард

24643 П. Способ повышения светочувствительности галоидосеребряных эмульсий. Козловский (Verfahren zur Steigerung der Empfindlichkeit von Halogensilberemulsionen. Koslowsky Robert) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 8625, 18.11.54

Патентуется способ повышения светочувствительности (СЧ) эмульсий действием водорода (Н) в момент выделения. Н в эмульсии получают электролизом при наличии активаторов Н или без активаторов

при эмульсификации, первом и втором созревании или перед нанесением эмульсии на подложку. Применение Н возможно в эмульсиях, содержащих стабилизаторы, сенсибилизаторы, соли Au, цветные компоненты, красители и другие в-ва. Лучшие результаты получаются с катализаторами (Pd, Pt, Рэней-Ni). Материалом катода служит Pt, Au или Ag (пластинки или проволока), анода — Pt, Au, Ag или Pb; Sn или Cu не применимы. Анод отделяют от эмульсии полупроницаемой мембраной; электролитом у анода служат водн. р-ры KNO_3 или $NaNO_3$. Условия электролиза (0,2—1,2*а*, 55*в*, 30—75 мин.) зависят от эмульсии, наличия солей и расстояния между электродами. СЧ при действии электролитич. Н возрастает в два раза. Пример: 1 *кг* йодобромосеребряной эмульсии (4% AgJ) после первого созревания промывают до электропроводности $1600 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$, расплавляют (в фарфоровом стакане) и добавляют 1,5 *г* бензолсульфиновокислого Na. В эмульсию вводят анод из Pt-проволоки в стеклянной трубке, снабженной на нижнем конце диафрагмой. Трубку заполняют 2%-ным р-ром KNO_3. Катодом служит цилиндр из листового серебра. Расстояние между электродами ~3 *см*. Условия электролиза: т-ра эмульсии 55°, напряжение 55 *в*, сила тока 0,2 *а*, продолжительность — 60 мин. СЧ эмульсии — $^{17}/_{10}$ DIN (вместо $^{14}/_{10}$ DIN), при низкой вуали. С. Бонгард

24644 П. Способ сенсибилизации фотографических эмульсий (Procédé pour la sensibilisation d'émulsions photographiques) [Gevaert Photo-Producten N. V.]. Франц. пат. 1103384, 2.11.55. [Teintex, 1956, **21**, № 7, 582—585 (франц.)]

Патентуются новые мероцианиновые красители (I) строения R′—N(—CH=CH)$_n$—(D′)C=CH—C=C(P)(Q)CH=C(D²)—(CH — CH—)$_m$N—R², где D¹ и D²-группы атомов для замыкания гетероциклич. ядер; R¹ и R² — одинаковые или различные алкильная, аралкильная, арильная или алкиленовая группы; P и Q — одинаковые или различные функциональные электроотрицательные группы, которые могут образовывать группировки атомов, замыкающие кетометиленовое гетероциклич. ядро; *n* и *m* — 0 или 1. I применяются в цветной фотографии для оптич. сенсибилизации фотографич. эмульсий; максим. сенсибилизация 540—695 *мμ*. С. Бонгард

24645 П. Новые фотографические эмульсии (Nouvelles émulsions photographiques) [Gevaert Photo-Producten N. V.]. Франц. пат. 1046984, 10.12.53 [Photogr. abstrs, 1955, **35**, part 1, 25 (англ.)]

Патентуется применение органич. ониевых тиоцианатов в качестве хим. сенсибилизаторов фотографич. эмульсий. Напр., введение 1 *г* бензилтрифенилфосфонийтионианата на 1 *кг* AgBrJ-эмульсии перед вторым созреванием повышает светочувствительность (С) эмульсии на 50%; 5 *мг* $AuCl_3$ и 25 *мг* хинолинийтиоцианата на 1 *кг* AgCl, Br-эмульсии повышают С эмульсии в три раза. С. Бонгард

24646 П. 4-окси-6-алкил-1,3,3а, 7-тетраазаинденовые стабилизаторы эмульсий, сенсибилизированных полимерами окисей алкиленов. Карролл, Бич (4-hydrozy-6-alkyl-1,3,3a, 7-tetrazaindene stabilizers for emulsions sensitized with alkylene oxide polymers. Carroll Burt H., Beach Norman F.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2716062, 23.08.55

Светочувствительную галоидосеребряную эмульсию, сенсибилизированную полиалкиленгликолем (мол. вес. ⩾300) или продуктом конденсации окиси алкилена (2—4 атома С) с гликолями, алифатич. спиртами, к-тами, аминами и продуктами дегидратации гекситола, стабилизируют добавлением азаиндена N=C(R)—CH=C(OH)—N—C=N—CH=N (R — алкильная группа). В. Шведов

24647 П. Фотографические материалы (Photographic materials) [Kodak. Ltd.]. Англ. пат. 729924, 4,05.55

Патентуется противоореольный, фильтровый, разделяющий и защитный слои фотографич. пленок, содержащие в качестве колл. связующего в-ва сополимер (I) метакриловой к-ты и акрилонитрила, не растворимый в воде, но растворимый в щелочах. Приведены примеры противоореольных слоев, содержащих I и в качестве противоореольного в-ва красители Виктория голубой, лиссаминовый зеленый, кислый фуксин или малахитовый зеленый. Т. Ткаченко

24648 П. Фотографический материал, содержащий диалкиламино-бензилиденовые фильтровые красители. Киз, Херс, Брукер (Photographic material containing dialkylamino-benzylidene filter dyes. Keyes Grafton H., Herz Arthur H., Brooker Leslie G. S.) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канад. пат. 518200, 8.11.55

Светочувствительный фотографич. материал имеет галоидосеребряный эмульсионный слой и фильтровый слой, содержащий в водопроницаемом коллоиде дисперсию по крайней мере одного диалкиламинобензилиденового красителя общих ф-л R³—CO—C(CN)=CH(—CH=CH)$_{n-1}$—(D—N(R¹)(R²) (I) (D — *n*-ариленовая группа ряда бензола; *n* — целое число 1 или 2; R¹ и R² — алкильные группы; R³ — арильная группа ряда бензола; HO—$COCH_2CH_2CONH$-*n*-C_6H_4—CO—C(CN)=CH—C_6H_4—N(R¹)(R²)-*n* (II) и *n*-HO—C_6H_4—CO—C(CN)=CH—C_6H_4—N(R¹)(R²)-n (III) (в ф-лах II и III R¹ и R² — первичная алкильная группа ф-лы C_mH_{2m+1}, где *m* — целое число от 1 до 4). Краситель ф-лы I может входить в противоореольный слой несенсибилизированного фотографич. материала, наносимый на обратную сторону основы. Во всех случаях совместно с красителями присутствуют их соли, причем соль красителя ф-лы I содержит кислую солеобразующую группу. Т. Ткаченко

24649 П. Бумага для фотографической катушечной пленки (Paper for roll photographic film) [Kodak (A/Asia) Pty. Ltd]. Австрал. пат. 162117, 7.04.55

Патентуется бумажный ракорд (Р) для катушечной пленки толщиной < 0,1 *мм*, включающий один слой прочной бумаги, в противоположность составному слою бумаги дуплекс толщиной ~0,066 *мм*, которая пропускает значительное кол-во актиничных лучей. Р имеет на одной стороне непрозрачное покрытие, содержащее колл. углерод в связующей среде из сополимеров винилиденхлорид-акрилонитрила (I) или стирол-бутадиена (II); на другой стороне — покрытие с нанесенными отметками, содержащее желтый пигмент в связующей среде из I, II или цеина, и поверх него прозрачный цеиновый защитный слой. Р достаточно непрозрачен для актиничных лучей. С. Бонгард

24650 П. Фотографическое проявление (Photographic development) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 725573 9.03.55

Патентуется введение 1,3-диамино-2-пропанолтетрауксусной к-ты (I) в проявитель или фотографич. эмульсию для предотвращения осаждения кальциевых или магниевых солей при проявлении. Кол-во I, добавляемое к проявителю, может изменяться от 0 до 10% от общего веса твердых в-в проявителя. В примерах описано введение I в проявитель и в добавляемый р-р. Сопротивление таких проявителей окисле-

нию, в частности в присутствии железа, сравнивалось с сопротивлением проявителей, содержащих этилендиаминтетрауксусную, триметиламинтрикарбоновую или метиламинодиуксусную к-ту. Т. Ткаченко

24651 П. Светочувствительный фотографический материал (Sensitive photographic material [Kodak Ltd]. Англ. пат. 737757, 28.09.55

Патентуется способ повышения четкости линий при копировании чертежей на полупрозрачный светочувствительный галоидосеребряный слой (I), нанесенный на полотняную основу кальки и дающий прямое позитивное или негативное изображение. Для этого между основой и I наносят промежуточный значительно менее прозрачный и имеющий меньшую светочувствительность (С) галоидосеребряный эмульсионный слой (II). Этот слой должен иметь плотность в проходящем свете не более 0,05 при употреблении эмульсии, дающей прямое позитивное изображение и проявляемой до общей плотности фона не выше 0,05. Если применяют негативную эмульсию, то С II должна быть не более $^1/_{10}$ величины С негативной эмульсии по критерию плотности 1,0 над плотностью вуали. Необходимая низкая С II может быть получена десенсибилизацией эмульсии. Л. Крупенин

24652 П. Процесс обращения с экспозицией светом высокой интенсивности. Левенсон (Photographic reversal process using high intensity flash exposure. Levenson Gerald I. P.) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канад. пат. 518199, 8.11.55

Обращенное изображение получают съемкой оригинала на слое галоидосеребряной эмульсии с выдержкой не более 0,001 сек. при свете высокой интенсивности, равной интенсивности газоразрядной трубки. Слой эмульсии, экспонированный по шкале интенсивности в течение времени между $^1/_{100}$ сек. и 1 сек., дает при проявлении в р-ре состава: гидрохинона 15 *г*, метола 15 *г*, сульфита натрия безводн. 50 *г*, бромистого калия 10 *г*, едкого натра 25 *г*, тиосульфата натрия кристаллич. 20 *г*, воды до 1000 *мл* некоторую среднюю плотность между миним. и максим. плотностями, которые могут быть получены только варьированием интенсивности. Эта плотность по крайней мере в пять раз выше плотности, получаемой в тех же условиях экспонирования при проявлении при 20° в проявителе состава: глицина 10 *г*, соды кристаллич. 100 *г*, воды до 1000 *мл*. Экспонированный слой обрабатывают в проявителе, который проявляет в основном только скрытое изображение, способное проявляться в проявителе состава: гидрохинона 12 *г*, метола 3 *г*, сульфита натрия кристаллич. 90 *г*, бромистого калия 4 *г*, соды кристаллич. 150 *г*, воды до 1000 *мл* (I). Проявление проводят для незначительного проявления негативного скрытого изображения и придания эмульсионному слою способности образования поверхностного скрытого изображения, способного проявляться в I. После этого эмульсионный слой равномерно освещают для образования такого скрытого изображения и обрабатывают в I, который проявляет это скрытое изображение, причем негативное скрытое изображение, образованное при первом экспонировании оригинала, лишь незначительно проявляется по сравнению с позитивным изображением. К. Мархилевич

24653 П. Способ и устройство для переноса слоя с изображением с одной пленки на другую. Беннес (Method and apparatus for transferring a picture-carrying layer from one film to another. Bennes Charles D.), [Technicolor Motion Picture Corp.]. Пат. США 2719805, 4.10.55

Патентуется способ и устройство для переноса слоя с изображением с одной кинопленки на другую непрерывным протягиванием двух приведенных в контакт, совмещенных и сжатых пленок. Поверхность одной из пленок достаточно клейкая для легкого прилипания к поверхности другой пленки. После приведения в контакт т-ру слоя повышают до обеспечения прочной связи его со второй пленкой и пленку с перенесенным слоем отделяют от первой пленки. С. Бонгард

24654 П. Проявитель для диазотипии (Werkwijze voor de bereiding van een ontwikkelaar voor de diazotypie [Chemische Fabriek L. van der Grinten N. V.]. Голл. пат. 74109, 15.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 12596 (англ.)]

Проявитель (П) для диазотипных материалов содержит одну или несколько азокомпонент для сочетания, одну или несколько K- или Na-солей слабых к-т, тиомочевину, смачивающее в-во и оптически отбеливающее в-во, представляющее собой соли *n,n'*-диаминстильбендисульфоновых к-т, с одним или несколькими 1,3,5-триазиновыми кольцами, связанными с NH_2-группами. Триазиновые кольца могут быть замещены в мета-положениях амино-, гидроксиламино- или ариламиногруппами, причем последние наиболее предпочтительны при наличии в них SO_3H- или COOH-групп, связанных с ароматич. радикалом. Указанный П обеспечивает получение улучшенных отпечатков, менее выцветающих при хранении и на дневном свету. К. Беляева

24655 П. Диазотипный копировальный фотоматериал. Фредерик (Diazotype photoprinting material. Frederick Joseph E.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2709655, 31.05.55

Патентуется диазотипный светокопировальный материал, состоящий из основы с нанесенным на нее сухим слоем (I), поверхность которого сенсибилизирована светочувствительным диазосоединением и азокомпонентой. I содержит от 1 до 3 ч. алюминиевого пигмента с размером частиц до 10 μ и в качестве связующей среды 1 ч. пленкообразующего лиофильного основного или амфотерного N-содержащего в-ва. С. Бонгард

24656 П. Фотографический материал на алюминиевой подложке (Aluminium photographic surfaces) [Horizons, Inc.]. Англ. пат. 728183, 13.04.55

Патентуется способ изготовления фотографич. пластинок с алюминиевой подложкой, не дающих вуали при хранении, состоящий из следующих стадий: а) первого анодного окисления поверхности алюминиевой пластинки в р-ре щавелевой к-ты и щавелевокислой соли щел. металла при pH 1—5 или же обработкой ее р-ром бихромата, хромата или феррицианида щел. металла (ЩМ); б) второго окисления пластинки для окисления всех мелких участков, оставшихся неокисленными при первой обработке; проводится водн. р-ром окислителя (О), содержащим от 0,01 до 10 вес.% соли или к-ты, в состав аниона которых входит кислород или многовалентный металл; в) промывания и сушки пластинки; г) пропитывания окисленной поверхности водн. р-ром соли серебра, содержащим 0,1—2% гидрофильного коллоида (ГК) с добавкой небольшого кол-ва О; д) обработки пластинки водн. р-ром галоидной соли ЩМ с добавкой небольшого кол-ва О; е) промывания и сушки обработанной пластинки. В качестве О в р-рах соли Ag и галоидной соли ЩМ могут применяться хромовая к-та, железосинеродистые, двухромовокислые и хромовокислые соли ЩМ. Вместо них в р-р серебряной соли могут быть введены феррицианид или хромат Ag. В качестве соли Ag применяется, главным образом, $AgNO_2$. ГК (желатина, поливиниловый спирт, метилцеллюлоза, гуммиарабик) вводят в р-р соли Ag в качестве защитного коллоида для образующегося на поверхности окисленного слоя галоидного серебра. В качестве водорастворимой галоидной соли применяют хлориды

ЩМ. После образования AgCl пластинки смачивают р-ром бромидов и йодидов ЩМ. По осаждении галоидного серебра пластинку снова обрабатывают р-ром смеси феррицианида бромида и бихромата ЩМ. Фотографич. изображение может подвергаться тонированию золотом или селеном. Фиксирование изображения на поверхности производится кипячением пластинки в р-ре сульфата или ацетата натрия, а также обработкой силиконами или мылом (в соответствии с пат. США 2115339). Л. Крупенин

24657 П. Светочувствительный материал для фотомеханической репродукции и способ его обработки (Lichtempfindliches Material für die photomechanische Reproduktion und Verfahren zu dessen Verarbeitung [Kalle & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 176852, 10.12.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 17, 4021—4022 (нем.)]

Патентуется фотографич. материал (ФМ), состоящий из металлич. подложки и неколл. слоя. В качестве светочувствительного в-ва слой содержит ненасыщ. кетоны (НК), которые получают конденсацией кетонов, содержащих непосредственно связанные с СО-группой одну или две CH_2-группы, с одной или двумя молекулами насыщ. или ненасыщ. альдегидов. Экспонированный и проявленный разб. к-той ФМ воспринимает жирную краску (ЖК) на освещенных участках. Можно сначала окрасить экспонированный слой ЖК, а затем обработать разб. к-той или одновременно обрабатывать его к-той и краской. Напр., электролитически окисленную Al-пластинку покрывают спирт. р-ром, содержащим 2,5 части α—циннамаль-γ-фурфуральацетона, $C_6H_5—(CH=CH)_2—CO—CH=CH—C_4H_3O$ (т. пл. 97—98°), и высушивают. После экспонирования (дуговая лампа 18*а*, расстояние 60 *см*, 2 мин.), освещенный слой проявляют нанесением 3%-ного р-ра H_3PO_4, и поверхность пластинки покрывают ЖК. С образовавшегося позитивного изображения может быть произведена печать на офсетмашине. В качестве НК указаны: α-циннамальметилэтилкетон, т. пл. 108—110°; α-циннамаль-α-ацетилацетон, т. пл. 102,5°; α-циннамаль-γ-бензальацетон, т. пл. 106—108°; α-циннамаль-γ-бензаль-γ-метилацетон, т. пл. 85°; циннамальацетнафтенон, т. пл. 167—168°; циннамаль-3-нитроацетофенон, т. пл. 135—136°; α, γ-дициннамальацетон, т. пл. 142°; α-бензаль-γ-фурфуральацетон, т. пл. 55—56°; α-анисаль-γ-циннамальацетон, т. пл. 138—139°; σ-бензаль-γ-(фенилпентадиеналь)-ацетон, т. пл. > 375°; α-циннамаль-γ-(фенилпентадиеналь)-ацетон, т. пл. 132—133°; 1-фенил-7-(9′-антрацил)-*н*-гептатриен (1,3,6)-ОН (5), т. пл. 130—132°; 1-фенил-5-(9′-антрацил)-*н*-пентадиен (1,4)-ОН (3), т. пл. 228—230°; 2-циннамаль — 6,7-ди-(ацетилокси)-кумаронон (3) $C_6H_5—CH=CH—CH=(CO)C—O—C=C—CH=CH—C(OCOCH_3)=C(OCOCH_3)$ т. пл. 176°; циннамаль15-ацетилаценафтен, т. пл. 95—97°; дициннамельциклопентанон $C_6H_5—CH=CH—CH=C—(CO)—CH_2—CH_2—C=CH—CH=CH—C_6H_5$, т. пл. 225°; дифурфуральциклопентанон, т. пл. 162°; дициннамаль-*n*-диацетилбензол, т. пл. 198°; фурфуральацетофенон, т. кип. 317°; фурфуральаценафтенон, т. пл. 138—140°; дифурфураль-*n*-диацетилбензол, т. пл. 234—235°; ω-тиенилиденацетофенон, т. пл. 59°; α-бензоил-β-(α′-пиррил)-этилен, т. пл. 138—139; α-циннамоилфуран, т. пл. 87—88°; α-циннамоилтиофен, т. пл. 80°; α-циннамоилтионафтен, желтое масло; α-циннамаль-γ-цитрилиденацетон, т. пл. 70—71°; фурфураль-4-ацетодифенон, т. пл. 126—127°; циннамаль-2-ацетотиенон, т. пл. 100°. С. Бонгард но-коричневое масло; фурфураль-α-ацетотиенон, т. пл. 70—71°; фурфураль-4-ацетодифенон, т. пл. 126—127°; циннамаль-2-ацетотиенон, т. пл. 100°. С. Бонгард

24658 П. Компоненты цветного проявления — производные диалкил-5-оксаниламиноизофталата. Пармертер (Dialkyl-5-(oxanilamido)isophthalate couplers for color photography. Parmerter S. M.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2710802, 14.06.55

Фотографическая галоидосеребряная эмульсия содержит компоненту общей ф-лы I. где R присоединен

изо-C_5H_{11}—C_6H_3(изо-C_5H_{11})—O—C_6H_3($CONHC_6H_4R$)—NHCOCONH—$C_6H_3(COOZ)_2$ I

в мета- или пара-положении бензольного кольца, и представляет группировку атомов, которая содержит активную группу, способную реагировать с проявляющим в-вом — первичным ароматич. амином с образованием красителя; Z — алкил или щел. металл. Т. Ткаченко

24659 П. Процесс получения фотографических изображений в естественных цветах в соответствии с трехцветным принципом. Пападакис (Process for the production of photographic and kinematographic pictures in natural colours in accordance with the three-colour principle. Papadakis S.). Англ. пат. 734932, 10.08.55

Трехцветное фотографич. изображение в желатиновом или коллодионном слое получают на подложке погружением в эфир. р-р соли лейкооснования синего цвета, экспонированием через цветоделенный негатив и промыванием для удаления остаточной соли; операции с применением солей лейкооснований повторяют для красного и желтого цвета. Р-ры могут содержать соли 5,7-, 5′,7′-тетраброминдиго или 6,6′-диброминдиго для синего, 1,2-антрахинонафтакридона для красного и флавантрена для желтого цветов, а также глицерин и тиозинамин в кислой среде. Т. Ткаченко

24660 П. Цветная фотография (Colour photography) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 739038, 26.10.55

Образование вуали при цветном проявлении галоидосеребряного фотографич. материала с недиффундирующими цветными компонентами предотвращается проведением проявления в присутствии или соединений общей ф-лы $C(COOR)=C(OH)—C(OH)=C(COOR)—Z$ (R — алкил, CH_3 или C_2H_5; Z—O, S или =N-алкил), или 3,4-диокси-2,5-дифенилтиофен-1-диоксида. Антивуалирующее в-во может быть введено в эмульсию, содержащую цветную компоненту, в защитный или фильтровый слой, а также может применяться в р-ре для предварительной обработки до проявления, в первом (черно-белом) проявителе или цветном проявителе. Предпочтительно, чтобы цветная компонента была введена в эмульсионный слой. Подложка фотографич. материала может быть бумажной. Т. Ткаченко

24661 П. Улучшение качества цветных фотографий. Эйлен, Виттум (Perfectionnements à la photographie en couleurs. Ailen Charles F. H., Vittum Paul W.) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1098967, 29.08.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 1, 95 (франц.)

Фотографический слой после экспонирования проявляют в проявителе, в котором содержится в качестве проявляющего в-ва первичный ароматич. амин и присутствуют соединения общей ф-лы $[R—(OOC)n]—C=C(OH)—C(OH)=C(COO)n—R]—Z$, где R — метильная, этильная или фенильная группа; Z—O, S или N; *n* равно 0 или 1. Л. Крупенин

24662 П. Смешанные фотографические эмульсии из защищенных коллоидами агрегатов зерен с различной спектральной чувствительностью и различными цветными компонентами (Mixed packet photographic

emulsions) [Kodak (A/Asia) Pty. Ltd]. Австрал. пат. 164311, 11.08.55

Патентуются фотографич. эмульсии, содержащие защищенные оболочкой коллоида агрегаты гидрофильного водопроницаемого коллоида, галоидного серебра, сенсибилизированного к одной из зон видимого спектра, и нерастворимых в воде недиффундирующих цветных компонент из класса синтетич. смол строения: $—CH_2[—(R)CH]_x—(R'')C(COOH)[—CH_2]_y—(R'')$-(CONHR′)C—, где R—H, фенил-, алкил-, алкокси-, карбоксиалкил- и ацилоксигруппа; x и $y = 0$ или 1; R′ — реакционная группа, напр. арилгруппа, способная к конденсации с продуктами окисления проявляющих в-в первичных ароматич. аминов; R″—H или алкил. В защищенных частицах находятся также нерастворимые в воде соли этих в-в. В состав смешанной эмульсии входит также отдельная, отличающаяся от описанной выше смесь защищенных частиц из гидрофильного водопроницаемого коллоида, галоидного серебра, сенсибилизированного к зоне спектра, отличной от зоны спектральной чувствительности галоидного серебра первой смеси частиц, и недиффундирующей цветной компоненты из класса синтетич. смол аналогичного строения, но образующей краситель иного цвета. Л. Крупенин

24663 П. Способ получения корректирующих, в частности, маскирующих изображений в многослойных пленках (Verfahren zur Erzeugung von Korrekturbildern, insbesondere von Maskenbildern in Mehrschichtenfarbfilmen) [Agfa A.-G. für Photofabrikation. Inh.]. Пат. ФРГ 887910, 27.08.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 11, 2586 (нем.)]

Внешний слой пленки изготавливают из малочувствительной высококонтрастной галоидосеребряной эмульсии, сенсибилизированной в соответствии с желаемым маскирующим действием и несодержащей компоненты цветного проявления. После экспонирования пленки все слои одновременно проявляют и далее обрабатывают сначала в дубящем отбеливающем р-ре, а затем в р-ре красителя. Кол-во красителя, воспринимаемое различными участками слоя, соответствует их степени задубливания. С. Бонгард

24664 П. Усовершенствование процесса фотомеханической репродукции. Хейденхайн (Perfectionnements apportés aux procédés de reproduction photomécaniques. Heidenhain J.). Франц. пат. 1047696, 16.12.53 [Procédé, 1954, № 9—10, 76—77 (франц.)]

После процесса печати на слое коллоида, содержащего бихромат, и удаления коллоида осаждают на поверхности стеклянной или металлич. подложки испарением в высоком вакууме такие металлы, как Cr, Ag и Cu или неорганич. в-ва (SiO_2, MgF_2 и др.). Затем растворяют некоторый избыток в-ва, отложения которого должны быть только на тех участках, где в-во сцеплено непосредственно с подложкой. Для получения изображения осаждением паров можно также применять в-ва, удаляемые после нанесения слоя другого в-ва. Осаждение паров в-в в вакууме в пром-сти осуществимо лишь для изображений небольшого формата. К. Мархилевич

24665 П. Изготовление клише на кальке для гелиографической репродукции (Procédé de préparation de clichés sur calque pour reproduction par voie héliographique) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1066104, 2.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 14, 3293 (нем.)]

Рисунок наносят на кальку жидкостью, не вызывающей деформации (напр. образования волнистости) кальки при сушке, следующего состава: толуола 16 *л*, трикрезилфосфата 3 *л*, этилацетата 11 *л*, бутанола 1 *л*, этиллактата 1 *л*, нитроцеллюлозы 5 *кг*, полиэфирной смолы 3 *кг* и сосновой сажи 3 *кг*. Для лучшего сцепления смешивают 1 ч. жидкости с 1 ч. «пиратона» с добавлением 0,15 ч. сосновой сажи. К. Мархилевич

См. также: Скрытое изображение 22105. Желагина 22581. Сенсибилизаторы 21980, 24450. Сенсибилизация 22455. Проявители 24413. Цветное проявление 22408

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

24666. Химическое исследование состава эфирных горчичных масел семян рапса. Андре, Делаво (Recherches chimiques sur la composition des essences sulfurées des graines de colza. André Émile, Delaveau Pierre), Oléagineux, 1954, 9, № 8—9, 591—600 (франц.)

Исследован хим. состав эфирного горчичного масла (ЭМ), выделенного из рапсового жмыха. Найдено, что оно содержит 65—75% кротилизотиоцианата, 10—12% α-метилкротилизотиоцианата и 4—5% фенилэтилизотиоцианата. Е. Смольянинова

24667. Химическое исследование состава эфирных горчичных масел семян рапса и сурепицы. Андре, Делаво (Recherches chimiques sur la composition des essences sulfurées des graines de colza et de navette. André Émile, Delaveau Pierre), Oléagineux, 1954, 9, № 11, 773—780 (франц.)

Изучен состав эфирных горчичных масел семян различных разновидностей рапса. Определено содержание в них нитрилов, кротилизотиоцианата, α-метилкротилизотиоцианата и фенилэтилизотиоцианата, а также изучен состав масла семян сурепицы. Приведены состав и свойства изученных масел. Е. Смольянинова

24668. Масло *Camellia Sasangua* Thunb. (*Thea Sasangua* Nois). Фудзита (サザンカの精油に對する疑問. 藤田安二), 香料, Корё, 1953, № 24, 38—39 (япон.)

Исследовано эфирное масло *Camellia Sasangua*. Найдено, что данные Кимуры (Cimura) (Ber. deutch. Pharm. Ges., 1911, 21, 209) о наличии в масле больших кол-в эвгенола не подтвердились, хотя физ.-хим. константы масел практически идентичны. Chem. Abstrs., 1953, 47, № 11, 5638. Shiro Tashiro

24669. Влияние экологических условий на состав эфирных масел. 1. Эфирное масло *Meriandra Benghalensis* Benth. Абиссинского плоскогорья. Ровести (Incidenze ecologiche sulla composizione degli olii essenziali. 1. L'essenza di *Meriandra Benghalensis* Benth. dell'Altipiano etiopico. Rovesti Paolo), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1955, 37, № 3, 141—144 (итал.)

Изложены результаты экспериментов, проведенных над бенгальской мериандрой в отношении выхода масла и его состава в зависимости от климатич. факторов в период от февраля 1931 г. по апрель 1932 г. Установлено, что максим. содержание масла соответствует влажному, а минимальное — сухому времени года. Высказано положение, что эти изменения связаны с окислением камфена в камфору, с поверхностным испарением душистых в-в и с физиологич. изменениями регулирования осмотич. давления растениями. Приведены таблицы и графики содержания эфирного масла и камфоры в масле по месяцам. К. Гусева

24670. Азулены и их производные. Томас (Азуленът и неговите производни. Томас Х. К.), Природа (София), 1955, 4, № 5, 61—64 (болг.)

См. РЖХим, 1956, 52380

24671. Химический состав масла пачули. Томитани, Хирацука, Ватанабэ (パチユリー油の化學成分. 渡邊克巳, 平塚清次, 富谷典明), 香料, Корё, 1954, № 31, 11—15 (япон.)

24672. Инфракрасные спектры гераниола из цитронеллового и пальмарозового масел. Дасгупта, Бхаттачария (Infra-red spectra of geraniol from citronella oil and palmarosa oil. Dasgupta Sharda, Bhattacharyya S. C.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1956, **47**, № 6, 197—198 (англ.)

Изучены ИК-спектры гераниола, выделенного фракционированной дистилляцией из цитронеллового (I) и пальмарозового (Ia) масел; $n_D^{27,5}$ для образцов I 1,4728, 1,4734, 1,4715, 1,4718; 1,4740, для Ia 1,4746, 1,4760, 1,4760, 1,4781, 1,4783. ИК-спектры снимались в интервале 2,8—15 μ с использованием призм из LiF и NaCl, в кювете из NaCl. В области 8,03—8,05 μ изучен также спектр 2%-ных р-ров I и Ia в CS_2 при толщине слоя 0,1 *мм* и ширине щели 3 *см*$^{-1}$. Найдено, что во всех случаях I имеет в области 8,03—8,05 μ более слабое поглощение, чем Ia (в случае р-ра в CS_2 в 5 раз). Приведены ИК-спектры. Н. Любошиц

24673. Вопросы определения эфирных масел в лекарственных и душистых растениях. Вихтль (Probleme bei der Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen. Wichtl M.), Scientia pharmac, 1954, **22**, № 1, 43—53 (нем.)

Для надежного определения содержания эфирных масел (ЭМ) в лекарственных и душистых растениях (Р) необходимо соблюдать ряд условий, которые обеспечивают воспроизводимость результатов при простоте аппаратуры и методики. Для практич. целей рекомендована (с небольшими изменениями) методика Британской фармакопии, а для научных — методика Петерсена (Petersen E., Pharm. Ltg., 1952, **88**, 201, 224). Величина навески Р, зависящая от точности весового или объемного измерения отогнанного ЭМ, находится в пределах 2—50 *г*; Р, в которых ЭМ заключено в эпидермисе, не нуждаются в измельчении; при источниках ЭМ, глубоко лежащих в растении, необходимо грубое измельчение перед определением (нельзя хранить измельченные Р); отгонку ЭМ можно производить как кипячением с водой, так и пропусканием водяного пара, кол-во воды не должно превышать 300 *мл* на 10 *г* навески, во избежание потерь за счет растворимости ЭМ в воде; слишком малое кол-во воды приводит к перегревам; для уменьшения растворимости и повышения т-ры кипения в некоторых случаях прибавляют NaCl или глицерин. Приведены чертежи употребительных холодильников и насадок для собирания и отстаивания ЭМ различного уд. веса. Продолжительность отгонки ЭМ колеблется в широких пределах для разных Р. При объемном измерении ЭМ в дистилляте, в случаях образования плохо отстаивающихся эмульсий ЭМ в воде, добавляют р-ритель, напр. толуол, ксилол, декалин, тетралин и бромбензол. Весовое измерение ЭМ в дистилляте всегда надежно, но при тщательном отстаивании ЭМ от воды и достаточной точности отсчета объемное измерение значительно быстрее. Ю. Вендельштейн

24674. Душистые вещества. Белов В. Н., Скворцова Н. И. (香料. Белов В. Н., Скворцова Н. И.), 新科學, Синькэсюэ, 1955, № 4, 78—83 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 5114.

24675. Диеновый синтез и его значение в химии душистых веществ. Получение душистых веществ. Феррарио (La sintesi dienica e il suo interesse per la chimica dei profumi. La preparazione delle sostanze odorose. Ferrario Giosué), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii, veget., saponi, 1954, **36**, № 1, 11—13; № 2, 68—76 (итал.)

Обзор работ, произведенных в области диенового синтеза циклич. соединений, синтезы в ряду бициклогептана-(1,2,2) (камфора, сантен и их производные) и в ряду бициклооктана-(2,2,2). Дан подробный обзор литературы, относящейся к конденсации диенов с непредельными альдегидами, к выяснению структуры ирона и ионона и к использованию остатков после ректификации дивинила, богатых диенами (до 70%) и могущих служить исходным материалом для синтеза душистых в-в. Описаны синтезы по методам Шорыгина, Гусевой, Зиновьева и Финка. Библ. 52 назв. З. Бобырь

24676. Об устойчивости запаха парфюмерных изделий. Таката (化粧品の芳香安定性について. 高田正二), 香料, Корё, 1953, № 24, 10—11 (япон.)

24677. Силиконы в косметике. Вейгель (Silikone in der Kosmetik. Weigel Kurt), Parfüm. und Kosmetik, 1956, **37**, № 1, 14—16 (нем.; рез. англ., франц.)

Рекомендуется вводить силиконы (С) в пасты, губные помады, пудры, средства для защиты от действия препаратов для холодной завивки волос, лак для ногтей, средства для волос. По сравнению с вазелином С безвредны и не изменяются при хранении. Пасты, содержащие С, хорошо переносятся кожей, защищают ее от действия УФ-лучей. Теплопроводность С больше чем вазелина, но основы для паст на базе С сохраняют тепло больше, чем прочие основы. Восприимчивость к действию УФ-лучей проверена при помощи хлорида 2,3,5-трифенилтетразола (I). 1 ч. I эмульгировали с испытуемой основой, наносили на стеклянную пластинку, сверху помещали слой в 1 *мм* основы, не содержащей I, и подвергали действию солнечных лучей. Бесцветные водорастворимые соли тетразола на солнечном свету и в УФ-лучах восстанавливаются с образованием темно-красных, водонерастворимых соединений. А. Войцеховская

24678. Применение неионных эмульгаторов. Кинг (Uses of non-ionic emulsifiers. King George J.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1955, **66**, № 4, 20 (англ.)

Указано, что солюбилизация масел неионными эмульгаторами позволяет сократить или полностью исключить из рецептур спирт, заменяя его водой и эмульгатором, в таких продуктах, как туалетная вода, банное масло, лосьоны для бритья и др. В качестве эмульгатора рекомендуется полиэтиленсорбитанмонолаурат (или моностеарат). Повышенное содержание неионного эмульгатора приводит к еще большей стабилизации эмульсий и часто смягчает запах парфюмерных компонентов. Т. Волкова

24679. Увлажнители в стеаратных кремах. Васич (Humectants in vanishing creains. Vasic V.), Soap. Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 10, 1131—1135 (англ.)

Для предотвращения высыхания стеаратных кремов, представляющих собой эмульсию «масло в воде», применяют в-ва, хорошо поглощающие воду из атмосферы. Проверено влияние глицерина, пропиленгликоля, 70%-ного сиропа сорбита и 50%-ных смесей — глицерина с пропиленгликолем, глицерина с сорбитом и пропиленгликоля с сорбитом. Испытания проводились при 25 и 36° на общее кол-во потерянной воды за 1, 2, 3, 7, 14 и 25 дней. При 25° потеря воды за 28 дней в присутствии увлажнителей снижается, по сравнению с контрольным образцом на 10—14%. При 36° снижения в потере воды не наблюдалось. Полученные результаты не согласуются с данными других исследователей, что объясняется очевидно различной т-рой окружающего воздуха, формой сосуда, соотношением испаряющей поверхности и объема и др. Указано на особенности приготовления кремов при при-

менении других полиэтиленгликолей, сорбита, этиленгликоля и диэтиленгликолей. Н. Соловьева

24680. Рецептура ароматических эликсиров. Банкер, Ли (Aromatic elixir formulations. Banker Gilbert S., Lee Charles O.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1955, **16**, № 3, 169—170 (англ.)

Обзор методов получения и состав ароматич. эликсиров, содержащих в-ва, способствующие растворению, особенно Myrj 51. Библ. 9 назв. А. Бугоркова

24681. Новый улучшенный состав лосьона. Баркер, Шахин, Де-Кей (A new improved lotion vehicle. Barker Donald Y., Shaheen Robert G., DeKay H. George), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1955, **16**, № 9, 548—549, 564 (англ.)

Изучалось влияние 25 различных поверхностноактивных в-в на стабильность эмульсий лосьонов при искусств. старении (6 недель, 40°) и введении в конце старения 1% фенола как в присутствии, так и в отсутствие некоторых фармацевтич. препаратов (8% каламина, 8% ZnO и др.). Найдено, что наилучшее действие оказывают «Арктик Синтекс» (Arctic Syntes), «альромин RA» (Alromine R. A.), «бетанол 520» и «альрозепт MBC 50» (Alrosept MBC 50). Состав из 1% цетилового спирта, 1% «амерхола CAB», 1% глицерина и 1% «альромина RA» пригоден для введения всех испытанных фармацевтич. препаратов, за исключением 10%-ного р-ра каменноугольной смолы; последняя может быть введена в лосьоны только в присутствии 0,5% аломина с 0,5% сольвадина. Е. Смольянинова

24682. Вопросы получения пудры. Яновиц (Gedanken zur Puderherstellung. Janowitz Herbert C.), Seifen-Öle-Fette-Wächse, 1956, **82**, № 7, 163 (нем.)

Обсуждается состав американской и французской пудры, приведены их типичные рецептуры. Американская пудра обычно состоит из 4—5 компонентов с преобладающим кол-вом талька. В целях повышения кроющей способности вводятся цинковые белила или двуокись титана. Важнейшую роль в рецептуре французской пудры играет каолин, несколько завышено содержание цинк-стеарата, введены карбонаты кальция и магния (последний придает пудре легкость). Для окраски применяют охру, различные сорта красной окиси железа, лаки. Смешение карбонатов с красителями происходит в смесителях, шаровых мельницах с последующим просеиванием на ручном или механизированном ситах. Т. Волкова

24683. Пудра (Puder, überall Puder! **Dr. W. Sch.**), Parfüm. und Kosmetik, 1956, **37**, № 2, 77—79 (нем.)

Требования к пудре. Приведены типичные рецептуры пудры с различной кроющей способностью и описаны наиболее популярные расцветки. В пудру для бритья и гигиенич. присыпки дополнительно введены антисептики (борная к-та и др.). Т. Волкова

24684. Детская косметика. Китлер (Bady specialties. Keithler Wm. R.), Drug and Cosm. Ind., 1954, **74**, № 6, 784—785, 885 (англ.)

24685. Действие на кожу косметических основ. Новак (Über die Hautverträglichkeit kosmetischer Grundstoffe. Nowak G. A.), Parfüm. und Kosmetik, 1955, **36**, № 9, 436, 438—440 (нем.; рез. англ., франц.)

Приводятся результаты испытания действия на кожу различных компонентов косметич. препаратов: отдушек, лечебных добавок, основ, консервантов, прогорклых жиров и масел. и пр. А. Войцеховская

24686. Воздействие системы «тиогликолят аммония — аммиак» на волосы человека. Фрейтаг (Über die Wirkung des Ammoniumthioglykolat/Ammoniak-Systems auf menschliches Haar. Freytag H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, **58**, № 4, 245—253 (нем.; рез.: англ., франц., исп.)

Изучено действие водн. р-ра тиогликолята аммония и аммиака, являющихся главными составными частями средств для холодной завивки, на волосы человека. Результаты опытов, проведенных в условиях, близких к применяемым на практике, указывают на зависимость изменения хим. структуры и механич. свойств волос от условий опытов. Приведены графики зависимости изменения эластичности, сопротивления разрыву и набухания волос в воде от значения pH р-ра и продолжительности воздействия последнего. Л. Шулов

24687. Проблема упаковки в распылители под давлением. Генцш (Druckzerstäuber — Packungen im Kommen. Genzsch E. O.), Riechstoffe und Aromen, 1956, **6**, № 8, 238—242 (нем.)

Описание сущности метода упаковки продуктов хим., парфюмерной и косметич. пром-сти в распылители под давлением. Л. Шулов

24688 К. Экстракция растительного сырья. Райковский (Ekstrakcja surowców róslinnych. Rajkowski Stanislaw, Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1955, 138, 1 nlb. s., il., 6.40 zł.) (польск.)

24689 К. Технология парфюмерии. Фридман Р. А. Перев. с русс. (Technologia perfumerii. Fridman R. A. Tlum. z ros. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekk. i Spozywcz., 1955, 362, 2, nlb. s., il., 39.40 zł.) (польск.)

24690 П. Защитные средства для кожи. Гримм, Тромсдорф (Hautschutzmittel. Grimm Otto, Trommsdorff Ernst) [Röhm & Haas]. Пат. ФРГ 930344, 14.07.55

Патентуется применение в качестве средств, защищающих кожу от действия хим. в-в, водорастворимых полимеров (П) этиленкарбоновых к-т и их производных (полиакриловой, полиметакриловой к-т, соответствующих амидов), смеси П, полученных из акриловой, метакриловой (I), малеиновой, пропионовой или коричной к-т или их амидов и производных этих к-т — эфиров, нитрилов, виниловых эфиров, стиролов. П и смеси П вводят в твердые пастообразные, жировые и нежировые средства, содержащие одно- и многоатомные спирты или водорастворимые р-рители в кол-ве 2—5%. П и их смеси применяют до и во время мытья кожи новыми синтетич. средствами (сульфонатами жирных спиртов, продуктами конденсации жирных к-т, высокомолекулярными алифатич. и ароматич. сульфокислотами или их солями), которые легко проникают в кожу и разрушают кератин. С успехом применяют кислые водн. р-ры П после мытья кожи щел. мылами жирных к-т, содержащих >6 атомов C. Обработка кожи П устраняет разбухающее действие щелочей и образует тонкую защитную пленку. Примеры: 1) 2—5% водн. р-р смеси 50% Na-соли I, 20% I и 30% метилового эфира I применяют перед пользованием моющими средствами, приготовленными на базе сульфированных жирных спиртов. 2) Применяют после мытья кожи щел. солями жирных к-т с числом атомов $C > 6$ для восстановления естественного pH кожи 2—5%-ный водн. р-р смеси 35% Na-соли I, 35% I и 30% метилового эфира I. 3) Жидкое защитное средство для кожи состоит из 5 ч. таннина, 295 ч. воды, 15 ч. глицерина и 10 ч. смеси из 60% аммонийной соли I и 40% метилового эфира I. 4). После непродолжительного нагревания к 200 *г* экстракта, полученного экстракцией 200 ч. воды и 15 ч. спирта 100 ч. корней волшебного ореха в течение 24 час. при 18°, прибавляют 5 ч. смеси, состоящей из 50% аммонийной соли I, 20% I и 30% бутилового эфира I. 5) Желеобразное защитное средство для кожи

состоит из 100 ч. 5%-ного водн. р-ра смеси 45% аммонийной соли I к-ты, 45% I и 10% этилового эфира акриловой к-ты и 50 ч. глицерина. 6) Кремообразное защитное средство для кожи состоит из 100 ч. глицерина, 50 ч. воды, 150 ч. масла земляного ореха, 350 ч. ланолина и 12 ч. смеси 80% амида акриловой к-ты, 5% метилового эфира I и 15% малеиновой к-ты. 7) Средство состоит из 50 ч. шерстяного жира, 20 ч. вазелина, 10 ч. парафинового масла, 10 ч. воды и 2 ч. смеси 90% амида I и 10% амида метилолметакриловой к-ты. А. Войцеховская

См. также: Эфирное масло семян Aylaia odoratissima 23205. Микроаналитич. озонализ гераниолов и его аналогов 23124; Гомологи иронов 23125

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

24691. Организация экспериментальной работы по рецептуре латексных смесей. Брасс (Établissement des formules de mélanges du latex: organisation des programmes expérimentaux. Brass P. D.), Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32,** № 9, 781—783 (франц.; рез. англ., нем., исп.)

Статья представляет собой извлечение из главы, написанной автором для «Руководства по латексу Вандербильта» (Vanderbilt Latex Handbook. N. Y. 1954, 244), и содержит рекомендации по применению статистич. метода при решении вопроса о составлении латексных смесей и влиянии соотношения их компонентов на свойства конечного продукта. Ю. Марголина

24692. Автоматизированное производство высококачественной латексной губки на новом заводе фирмы Dunlop в Канаде. Уэбстер (Push button foam rubber. A description of the new Dunlop Canadian factory depicting the production of high quality latex foam rubber. Webster Joseph L.), Rubber Age, 1956, **79,** № 4, 625—628 (англ.)

Описывается технологич. схема произ-ва. Латекс (Л) из железнодорожной цистерны перекачивают в емкости для хранения (90 *м*³), оборудованные мешалками для предотвращения отстаивания и коагуляции на поверхности. Под давлением Л подается в смесительные баки емкостью 9 *м*³. Прочие виды сырья на подъемниках направляют на хранение на 3-й этаж. Водн. дисперсии готовят в баках с мешалками и в высокоэффективных мельницах Сегвари. Хранят водн. пасты в емкостях на 2-м этаже. Жидкие мыла хранят в емкости, т-ра в которой регулируется этиленгликолем, обогреваемым паром или охлаждаемым водой. Воду для водн. паст умягчают пермутитом. Коммуникации изготовлены из нержавеющей стали. Отмеривается вода автоматически. Остальное произ-во — на 1-м этаже. Дозирование водн. паст осуществляют при помощи тележек с мерной тарой и перемещающихся весов с записью показаний. Подача дисперсий в Л — вручную. Л поступает в смесительный бак емк. 10 *т*, покрытый изнутри пластмассой, где при размешивании испаряется и отсасывается избыток NH_3. После введения вулканизующих ингредиентов смесь созревает 24 часа при постоянной т-ре, обеспечиваемой пропусканием пара или холодной воды через рубашку бака. Вспенивание производится в непрерывном аппарате Окса с автоматич. регулированием давления и скоростей подачи смеси и воздуха. В смесителе в пену вводят желатинирующий агент (Na_2SiF_6). Формование и вулканизация полностью автоматизированы. Формы находятся на подставках, закрепленных на конвейере. Перед наполнением форма автоматически открывается, ее крышка удерживается спец. приспособлением. Пена распределяется по формам с помощью пластмассового шланга. Время пребывания формы на конвейере рассчитано так, что желатинирование происходит до попадания формы в вулканизационную камеру. Вулканизация — паром при 99°. После вулканизации, автоматич. разъема и удаления продукта формы поступают на полностью автоматизированную обработку. Их охлаждают водой, обдувают воздухом, опрыскивают смазкой и нагревают до т-ры вулканизации в камере с горячим воздухом. После удаления выпрессовок губку в спец. камере промывают горячей водой для удаления мыл, избытка вулканизующих ингредиентов и запаха с последующим отжимом на валках. Губка на сетчатом конвейере из нержавеющей стали поступает в секционную сушилку с т-рой на входе 120° и 93° — на выходе. Последняя секция — охлаждающая. Сюда попадает продукция дневной и вечерней смены. Продукция ночной смены охлаждается на спец. конвейере. Готовый продукт испытывают на сжатие. Также механизированы сортировка и отправка на склад. Главные линии соединены поперечными конвейерами. И. Шмурак

24693. Новые успехи в синтезе каучука. Яшунская Ф. И., Природа, 1956, № 8, 33—40

Популярная статья. В. Ш.

24694. Современные и будущие каучуки. Пальмгрен (Dagens gummimaterial — och morgondagens. Palmgren Hans), Tekn. tidskr., 1956, 86, № 37, 841—850 (швед.)

Обзорная статья. Библ. 23 назв. Д. С.

24695. Настоящее и возможные перспективы производства каучука типа GR-S. Симан (GR-S type synthetic rubber — present and possible future trends. Seaman R. G.), Rubber World, 1956, **134,** № 3, 399—414, 421 (англ.)

Доклад на 15-й международной конференции в Канаде 11 мая 1956 г. о возможностях и перспективах произ-ва и применения GR-S в связи с появлением новых СК. В. Шершнев

24696. Некоторые факторы, влияющие на модули GR-S. Тафт, Гаррисон, Лондри, Дьюк (Some variables affecting modulus of GR-S. Taft W. K., Harrison T. B., Laundrie R. W., Duke June), Rubber Age, 1956, **79,** № 4, 619—624 (англ.)

Исследование влияния на модули 300% (М) вулканизатов из GR-S некоторых изменений в технологии получения последнего. Исследовались каучуки, полимеризованные при 4,4 и 50°. Указанные изменения в технологии проводились в пределах, допускаемых стандартами на каучук. М в оптимуме растут при увеличении содержания мыла, при этом время достижения оптимума уменьшается. С увеличением содержания жирной к-ты в пределах 4,00—6,25% М не меняется, лишь слегка увеличиваясь для времен вулканизации > 75 мин. При введении возрастающих кол-в H_2SO_4 на вальцах М заметно снижаются. М растут с увеличением вязкости по Муни при постоянной степени полимеризации мономера, а с ростом последней, при постоянной вязкости по Муни, изменяются по кривой с максимумом при 72%-ной конверсии для GR-S, полимеризованного при 50°, и 50%-ной в случае полимеризации при 4,4°. Жирные к-ты с меньшим числом атомов С ускоряют вулканизацию при расчете на единицу веса к-ты сильнее, чем к-ты с большим числом атомов С. Ненасыщенность к-ты уменьшает М. К-ты с двумя двойными связями наиболее активны в снижении скорости вулканизации. Наиболее важный фактор, влияющий на М — тип жирной к-ты, присутствующей в мыле, а для GR-S,

полимеризованного при 50°, также степень полимеризации мономера. В. Кулезнев

25697. **Легко обрабатывающиеся синтетические каучуки специального назначения. Мотрам** (Easy processing special purpose synthetic rubbers. Mottram S.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1956, 32, № 3, P106—P109 (англ.)

Рассматривается влияние регуляторов (N-децил-, N-додецил-, N-тетрадецил-, N-гексадецилмеркаптана и смеси жирных меркаптанов — лороль) и т-ры полимеризации на свойства бутадиеннитрильных каучуков (Хайкаров) (I). Лучшим регулятором является *н*-додецилмеркаптан или лороль. Вулканизаты из модифицированного I имеют более высокие модули и твердость по Шору, чем из немодифицированного; сопротивление разрыву и относительное удлинение в результате модификации несколько уменьшаются. Снижение т-ры полимеризации приводит к повышению относительного удлинения вулканизатов, остаточного сжатия, набухания в р-рителях и уменьшению модулей. Легкообрабатываемый I как высокотемпературной (Хайкар 1011, 1012), так и низкотемпературной полимеризации (Хайкар 1042) имеет худшие электрич. свойства (меньшее уд. сопротивление), чем стандартный I (Хайкар 1001, 1002). И. Туторский

24698. **Пенистая резина. Сафран** (Schaumgummi. Saffran G.), Wiss. und Fortschr., 1956, 6, № 8, 234—236 (нем.)

Популярная статья. М. Монастырская

24699. **Одинаковые усадки колец круглого сечения из силиконовых и органических каучуков. Уайт** (Silicone O-ring mold shrinkage now equal to that of organic rubbers. White Burton B.), Rubber world, 1956, 134, № 4, 563—564 (англ.)

Получены новые типы силиконовых каучуков (SE-361; SE-371; SE-381), усадка колец круглого сечения из которых одинакова с усадкой колец из неопрена, нитрильного и бутилкаучуков (~1,6%). Тип SE-360 дает усадку 3% против ~6% у обычного силикона. В. Шершнев

24700. **Новые виды резины. Пуч** (Neuvos tipos de goma. Puig S. J. Ignacio), Goma, 1956, 4, № 45, 14—17 (исп.)

Обзор новых видов НК и СК, электропроводящей и микропористой резины и автомобильных шин. Д. С.

24701. **Сополимеры бутадиена и винилпиридина. Гумлих** (Copolymerisate aus Butadien und Vinylpyridin. Gumlich W.), Kautschuk und Gummi, 1956, 9, № 8, WT205—WT206 (нем.)

Обзор методов получения винилпиридина, способов сополимеризации его с бутадиеном и свойств сополимеров. В. Кулезнев

24702. **Полиизобутилен. Смит** (Polyisobutylene. Smith James D.), Pract. Plastics, 1956, 7, № 4, 17—19, 34 (англ.)

Обзор свойств изобутилена, способов его получения, полимеризации и свойств получающихся полимеров. Библ. 26 назв. В. Кулезнев

24703. **Уретановый каучук на основе полиэфира гликоля. Свойства полимера и его вулканизатов. Хилл, Янг, Арнольд** (Urethane rubber from a polyether glycol. Properties of raw polymer and vulcanizates. Hill F. B., Young C. A., Nelson J. A., Arnold R. G.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 5, 927—929 (англ.)

Новый уретановый каучук Адипрен В (А) отличается от прежних каучуков этого типа тем, что сегментами полимерной цепи является алифатич. полиэфир, а не полимер сложного эфира. А — прозрачное, устойчивое при хранении в-во с плотностью 1,07 *г/см³* и мол. в. ~30000. Вследствие своей полярной природы он гигроскопичнее других каучуков и растворим только в некоторых полярных р-рителях: диметилформамиде (I) или тетрагидрофуране с 20 об.% I. Вязкость его по Муни выше, чем у НК, но позволяет легко обрабатывать на обычном оборудовании. В качестве вулканизующих агентов могут применяться: толуол-2,4-диизоцианат; 4-метокси-*м*-фенилендиизоцианат; 4,4′-бифенилдиизоцианат; 3,3′-диметокси-4,4′-бифенилдиизоцианат; 4,4′-метилендифенилизоцианат; димер толуол-2,4-диизоцианата; 4,4′-метиленди-*о*-толилизоцианат (II); 3,3′-диизоцианат-4,4′-диметилкарбанилид (III). Чаще применяют более дешевые II и III. Вулканизация 15—60 мин. при 134°, затем смесь довулканизовывается при ~25° 7—14 дней в зависимости от влажности воздуха. При увеличении содержания вулканизующего агента (напр. III) растут твердость и модули. Оптимальные сопротивление разрыву при 25 и 70°, упругость и остаточное сжатие обеспечивают 4—6 вес. ч. III. Вулканизаты с III имеют высокое сопротивление разрыву, значительное сопротивление истиранию, большую озоно-, масло- и морозостойкость. А может усиливаться сажей и SiO_2, при этом повышается теплостойкость, сопротивление раздиру и истиранию. Вулканизаты с сажей более устойчивы к естественному старению, и не обнаруживают преимуществ при ускоренном старении. В. Кулезнев

24704. **Уретановый каучук на основе полиэфира гликоля. Факторы, влияющие на технологическую обработку. Рагг, Скотт** (Urethane rubber from a polyether glycol. Rugg J. S., Scott G. W.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 5, 930—933 (англ.)

Новый уретановый каучук — Адипрен В (А) термопластичен при 80—100°, почти не термопластичен при 100—121°, при т-ре > 121° («т-ра кажущегося фазового перехода») сильно ухудшаются свойства, особенно при вальцевании, продукт становится жестким и не способным давать гладкие листы. Пластификаторы (Хайкар 1312 — жидкий бутадиеннитрилакриловый сополимер) повышают т-ру перехода до 150°. А обладает тиксотропными свойствами: вязкость по Муни падает с увеличением угловой скорости ротора. Зависимость ее от вязкости по Муни выражается гистерезисной петлей, сдвинутой по сравнению с НК в сторону бо́льших вязкостей. Вместо измерения восстанавливаемости по Вильямсу не согласующегося с технологич. практикой, предложено определять % восстанавливаемости $H_2/(H_0—H_1)$, где H_0 — первоначальная высота образца, $H_1 = 0,5H_0$ полученная при сжатии 3 мин. при т-ре испытания, H_2 — высота после 30 мин. восстановления образца при той же т-ре. Смесь из А не крошится и сохраняет способность вальцеваться даже при значительной подвулканизации, хотя жесткость при этом повышается. Время подвулканизации уменьшается при повышении влажности, т-ра и тип вулканизующего агента влияют меньше, хотя хайлен DMM (4′4-метилен-ди-*о*-толилизоцианат) предпочтительнее в этом отношении, чем хайлен TU (3,3′-диизоцианат-4,4′-диметилкарбанилид). Повышение вязкости смеси по Муни > 50 отрицательно сказывается на шприцевании, сажа повышает вязкость смесей, пластификатор ее снижает, в обоих случаях повышается сопротивление подвулканизации. Увеличение дозировки пластификатора ухудшает физ.-мех. свойства вулканизата. Предельное время хранения сырой смеси 6 дней. В. Кулезнев

24705. **Синтетические эластомеры. I. Хайпалон, хлорсульфонированный полиэтилен (Некоторые проблемы химии каучука IX). Педерсен** (Syntetiske elastomere. I. Hypalon chlorsulfoneret polyethylene (Nogle problemer fra gummiets kemi IX).

Pedersen H. Leth), Ingenieren, 1956, 65, № 8, 186—190 (дат.; рез. англ.)

Сравнительное исследование резин из хайпалона (I) и НК (II). Скорость окисления I составляет 1% от скорости окисления II. Сравнивались I и II одинакового состава (в I отсутствует S) (в вес. ч.): каучук 100, стабилитовая смола 2,5, PbO 20, MgO 10, «виннофил S» (осажденный $CaCO_3$) 81, «тетрон А» (дипентаметилентиурамтетрасульфид) 0,5, альтакс 1, дибутилдитиокарбамат Ni 1, «флектол Н» 1, S 0,67. I обладают большей жесткостью (модуль 300% 122 *кГ/см²* у I и 32 *кГ/см²* у II), меньшими сопротивлениями разрыву и относительными удлинениями. На червячном прессе усадка I 38%, смеси с 45 вес. ч. каолина (—вайтетекс») — 10%. Сажа слабо усиливает I. I с «виннофилом» обладают отличным сопротивлением тепловому старению: при старении на воздухе 30 дней при 121° сопротивление разрыву увеличивается со 130 до 210 *кГ/см²*. У НК и GR-I 25 в этих условиях сопротивление разрыву быстро падает.

В. Шершнев

24706. Волокнистая структура и анизотропия каучука. Рахнер (Fadenstruktur und Anisotropie des Kautschuks. Rachner N.), Plaste und Kautschuk, **1956, 3, № 5, 105—111** (нем.)

Дан обзор старых работ по растяжению и анизотропии каучука, в особенности рассмотрены воззрения Шиллера (дисс. Лейпциг, 1911 г.). Приведены оригинальные фотографии (увеличение 3,5) растягиваемого каучука. Процесс растяжения состоит из следующих основных стадий: 1) узлы растягиваются, уменьшаясь в поперечнике, первоначально изотропный каучук приобретает вид анизотропного в-ва; 2) пучки волокон скользят друг относительно друга; 3) большие пучки волокон разрываются, образуя узлы меньшего размера.

З. Нудельман

24707. Маслостойкость резин из синтетических каучуков при весьма длительном хранении. Шпет (Oelwiderstand synthetischer Gummimischungen in sehr langen Zeiträumen. Späth W.), Gummi und Asbest, 1956, 9, № 7, 376—378 (нем.)

Исследовали изменение свойств резин из сведопрена, неопрена, пербунана при длительном (до 14 лет) пребывании в трансформаторном масле при 70°. Объем резины вначале быстро возрастает, затем несколько уменьшается и после трех лет не меняется. Изменение твердости по Шору при этом не является достаточно характерным. Вначале она быстро падает, затем постепенно приближается к 90, в то же время модуль линейно возрастает после первоначального падения в течение первого года пребывания в масле.

М. Монастырская

24708. Пластикация каучука. Деструкция молекул каучука и их радикальные реакции. Фурукава (ゴムの素ねり・ゴム分子の切断とラジカル反應・古川淳二),化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 9, 404—411 (япон.)

Обзор. Библ. 35 назв. Д. С.

24709. Полиэтилен и каучук. Детабль (Polyéthylène et caoutchouc. Destable André), Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 6, 516—517 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Жидкий полиэтилен с мол. в. 800—2000 полиэтилен А-С (I) — пластификатор для НК и СК, значительно уменьшает усадку пластифицированных смесей, понижает липкость в особенности при т-рах смешения и каландрования ≥90°. I совместим с большей частью каучуков при содержании его в смеси до 10 ч.; ускоряет диспергирование наполнителей; обладает хорошими электрич. и прекрасными хим. свойствами; во многих случаях дает возможность улучшить поведение каучука в маслах, р-рителях, к-тах и основаниях; улучшает условия обработки смесей в червячном прессе и на каландре; хорошо ведет себя при нагревании, так как его т. пл. ~100°; не вызывает изменения цвета, не мигрирует на поверхность изделия, не имеет ни вкуса, ни запаха; поверхность резин имеет блестящий вид. Для облегчения обработки смеси вводят 0,5—2% I, для улучшения свойств готового продукта — до 25%. Приведены рецепты с I для НК, нитрильного каучука и полихлоропрена и свойства резин.

М. Лурье

24710. Исследование процесса введения в резиносмесителе чешуйчатой окиси цинка. Джонс, Снайдер (Mixing studies of pelleted zinc oxide in a Banbury. Jones H. C., Snyder E. G.), Rubber World, 1956, **133**, № 5, 651—658 (англ.)

ZnO, полученный по американскому способу, обрабатывают пропионовой к-той и легкими маслами и сжимают в гидравлич. прессе для получения его в виде чешуек. Смешение с каучуком (GR-S, НК, неопрен, нитрильный, бутилкаучук) проводилось при 85° в лабор. смесителе Бенбери № 00 с объемом камеры 4,300 *см³* числом оборотов ротора 69 об/мин., при соотношении ZnO и каучука 70 : 30. Чешуйчатая ZnO вводится в смесь быстрее, чем обычная при давлениях верхнего затвора 16 и 24 *кГ/см²*, при давл. 8 *кГ/см²* медленнее. Окончание смешения определяли органолептически. При введении стеариновой к-ты, время смешения и затраты энергии уменьшаются для чешуйчатой ZnO и увеличиваются для обычной ZnO. Применяя высокие давления затвора и каучуки с повышенной вязкостью по Муни, можно увеличить коэфф. загрузки резиносмесителя. При 40° и числе оборотов ротора 137 об/мин. снижаются затраты энергии и время смешения только для ZnO, необработанной пропионовой к-той. Смеси из НК требуют меньшей затраты энергии при изготовлении, чем смеси из GR-S, существенное влияние на кривую поглощения энергии оказывает наличие органич. к-т. Чешуйчатая ZnO увеличивает производительность резиносмесителя, при коэфф. загрузки 60%, вследствие более быстрого введения ZnO в смесь.

В. Кулезнев

24711. К теории вулканизации и действия ускорителей. Догадкин Б., Селюкова В., Тарасова З., Добромыслова А., Фельдштейн М., Каплунов М., Коллоид. ж., 1955, 17, № 3, 215—229

Более подробное изложение ранее опубликованной работы. См. также РЖХим, 1957, 17175.

А. Праведников

24712. К вопросу о вулканизации высокоэластических полимеров. 8 Сообщение. Вулканизация синтетического каучука тиурамдисульфидом (I). Шеле, Туссен (Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 8. Mitteillung. Die Vulkanisation syntetischer Kautschuke durch Thiuramdisulfide (I). Scheele Walter, Toussaint Horst-Eckart), Kautschuk und Gummi, 1956, **9**, № 6, WT149-WT153 (нем.)

Изучалась вулканизация смесей состава (в *г*): Буна S-3 (экстрагированный сп.) 87, ZnO 10, тетраэтилтиурамдисульфид (I) 3 при 90—120°. Скорость разложения I и образования диэтилдитиокарбамата Zn (II) определяли кондуктометрически. Предельное кол-во образующегося II достигает 66 мольных %, независимо от т-ры р-ции. Р-ции разложения I и образования II подчиняются ур-нию первого порядка. Константы скоростей этих р-ций в 10 раз превышают константы соответствующих р-ций при вулканизации НК; значения энергии активации обеих р-ций (25 и 26 *ккал/моль*) превышают соответствующие значения для НК. Константы скорости разложения I в 1, 91 раза превышают константу скорости образования II. Ме-

ханизм вулканизации всех 1,5-полидиенов I одинаков, различие в значениях констант скорости и энергии активации при вулканизации Буна-S или НК объясняется наличием метильных групп при двойной связи в НК. Сообщение 7 см. РЖХим, 1957, 13388.

И. Туторский

24713. Применение ускорителей при вулканизации каучука. Отчет о конференции, созванной группой по каучуку в Акроне.— (The use of accelerators in the vulcanization of rubber. Report of a symposium sponsored by the Akron Rubber Group.—), Rubber Age, 1956, **79**, № 3, 459 (англ.)

24714. Технологические характеристики ускорителей. Гарви (Compounding characteristics of accelerators. Garvey B. S., Jr), Rubber Age, 1956, **79**, № 3, 460 (англ.)

В качестве технологич. характеристик ускорителей предложено применять время преждевременной вулканизации, время вулканизации, время плато и температурный коэфф. вулканизации. И. Туторский

24715. Ускорители для формовых резинотехнических изделий и резиновой обуви. Бейкер (Accelerators for molded mechanical goods and footwear. Baker D. E.), Rubber Age, 1956, **79**, № 3, 461—462 (англ.)

Для резинотехнич. изделий общего назначения из НК лучшими ускорителями являются дифенилгуанидин, каптакс (I) или тиурам (II), а также их комбинации; из GR-S — I или II. Для получения теплостойких изделий применяют II с низкими дозировками или совсем без S, а также комбинации I с II или дитиокарбаматами (9 : 1 или 8 : 2). Рассматривается проблема запаха и вкуса в изделиях санитарии и гигиены. С дифенилгуанидином или ди-*о*-толил-гуанидином получают изделия без запаха, но с горьким вкусом. Тетраметилтиураммоносульфид придает сладковатый вкус или запах. При изготовлении изделий для автомобилей применяют I, II, или карбаматы. При изготовлении обуви из НК применяют комбинации альтакса с дифенилгуанидином (60 : 40) или альтакса с II или карбаматом (90 : 10). И. Туторский

24716. Ускорители для латексных изделий и губки. Уотерман (Accelerators for latex compounds and foams. Waterman R. R.), Rubber Age, 1956, **79**, № 3, 462 (англ.)

В губчатых изделиях из латекса применяют Zn-соль каптакса или диэтилдитиокарбамат Zn. В качестве активаторов часто применяют гуанидины или альдегидамины. При получении ковриков из неопренового латекса применяют до 25 ч. ZnO для поглощения HCl и продления срока службы изделий. Для вулканизации комбинации НК и GR-S применяют 5 ч. ZnO, 1—2 ч. S, Zn-соль каптакса и активированный дитиокарбамат. В GR-S тиазолы дают более высокие удлинения, чем дитиокарбаматы. Нитрильные латексы вулканизуют 1—2 ч. S, 1—3 ч. ZnO и комбинацией тиазолов с дитиокарбаматами. Применение при вулканизации карбоксилатнонитрильных латексов только ZnO дает высокие сопротивления разрыву, применение комбинации тиазола с дитиокарбаматом улучшает свойства вулканизата. И. Туторский

24717. Ускорители для шин и камер. Дейвис (Accelerators for tires and tubes. Davis A. R), Rubber Age, 1956, 79, № 3, 463 (англ.)

В шинной пром-сти применяют дифенилгуанидин, каптакс, альтакс, сантокюр, тиурам, N-оксидиэтиленбензотиазол-2-сульфенамид (NOBS Special). Разрабатываются сульфенамидные ускорители с более замедленным действием, чем существующие.

И. Туторский

24718. Ускорители для шприцованных резинотехнических изделий и изоляции. Нил (Accelerators for extruded mechanicals and wire. Neal A. M.), Rubber Age, 1956, **79**, № 3, 464 (англ.)

В смесях из GR-S или НК лучшими ускорителями являются тиазолы. Тиурамы (в кол-ве 0,05—0,5 ч.) активируют действие тиазолов: уменьшают время преждевременной вулканизации, повышают скорость вулканизации и модули, практически не влияя на ширину плато вулканизации. Вулканизацию проводят тремя методами: стандартным (30—90 мин. в паровой среде при 148°), непрерывным (15—60 сек. при 204°) или токами ВЧ 8—27 *мг циклов/сек.*

И. Туторский

24719. Вопросы и ответы.— (Questions and answers.—), Rubber Age, 1956, **79**, № 3, 465—471 (англ.)

См. реф. 24713—24718.

24720. Влияние антиоксидантов на свойства GR-S. Тафт, Дьюк, Прем, Гаррисон (Properties of GR-S as affected by antioxidants. Taft W. K., Duke June, Prem Dorothy, Harrison T. B.), Rubber Age, 1956, **79**, № 2, 267—272 (англ.)

Изучалось действие неозона D (I), продукта конденсации ацетона с дифениламином (BLE) (II), смеси моно- и дигептилдифениламинов (Сталит) (III), тринонилфенилфосфита (Полигард) (IV), смеси замещенных алкилфенолов (Уингстэй S) (V), β-конидендрола (VI) и 2,2′-метилен-*бис*-4-метил-6-*трет*-бутилфенола (противостаритель 2246) (VII) на изменение вязкости р-ров и пластичности по Муни GR-S низкотемпературной полимеризации при 60 или 93° и пластикации. При нагревании 48 час. при 60° вязкость р-ров и пластичность образцов, заправленных сантоваром О (VIII) или VII снижается, других образцов — не меняется. При нагревании 24 час. при 93° в образцах, заправленных IV или VI деструкция не идет, заправленных I, II или III — начинается через 12 час., заправленных остальными противостарителями — начинается немедленно, скорость деструкции возрастает в ряду: V—VII—VIII. По эффективности действия на структурные изменения при вальцевании при 121° противостарители располагаются в том же порядке, что и при нагревании. При пластикации в резиносмесителе при 152° скорость деструкции возрастает в ряду: VI—VII—VIII; после 10 мин. пластикации начинается структурирование. Сопротивление разрыву вулканизатов в оптимуме и удлинение при постоянной нагрузке уменьшаются по мере вальцевания или пластикации в резиносмесителе с большей скоростью в образцах с IV или V; в образцах с VII или VIII вначале наблюдается увеличение (до 30 мин. вальцевания), затем — уменьшение сопротивления разрыву. Какая-либо зависимость изменения модулей 300% при пластикации отсутствует. Антиоксиданты влияют на распределение мол. весов каучука при структурных изменениях. Отношение изменения пластичности по Муни к изменению вязкости разб. р-ров служит критерием распределения мол. весов в каучуке. И. Туторский

24721. Новые, не выцветающие и не изменяющие цвета антиоксиданты для синтетического каучука. Паттисон, Вудемс (Some new non-staining, non-discolouring antioxidants for synthetic rubber. Pattison F. L. M., Woodhams R. T.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 4, 161—168 (англ.)

Проведены исследования для выявления новых антиоксидантов с улучшенными свойствами. Соединения испытывались двумя способами: а) 2% (от веса полимеров) испытуемого в-ва диспергировали в латексе и коагулировали последний 4%-ным рассолом и медленным прибавлением при перемешивании 0,5%-ной H_2SO_4; б) латекс вводили в 10 объемов 2%-ного р-ра в-ва в изопропаноле (I). Образцы кау-

чука выдерживали 20 час. при циркуляции воздуха при 75° и 2 дня при 110°. Образцы испытывали на изменение цвета, усадку, образование пятен, затвердевание и осмоление поверхности. Получены следующие результаты (приведены испытуемое в-во, +++ хорошая, ++ средняя, + слабая активность, — отсутствие ее, Б — бесцветный, СИ — слегка измененный по цвету, Ж — желтый, К — коричневый и ОТ — очень темный каучук, метод коагуляции): мочевина +Б, а; тиомочевина (II) +++ Б, а; дитиобиурет ++ Ж, а; дифенилгуанидин+ К, а; мочевиноформальдегидная смола ++ Б, а; тиомочевиноформальдегидная смола +++ Ж, б; фенилтиомочевина +++ Б, б; *о*-толилтиомочевина +++ Б, б; ее Zn-соль +++ Ж, а; ди-*о*-толилтиомочевина +++ СИ, б; тиомочевинобензальдегидаммиачная смола ++ Ж, а; гликоколл — Б, а; его Zn-соль — Б, а; аланин — Ж, а; лейцин — Ж, б; дегидроаланин ++ Ж, б; малеиновый ангидрид + Б, а; янтарный ангидрид ++ Б, б; сукцинимид — Б, б; фталимид — Б, б; бензолсульфамид — Б, а; N-*н*-бутил-*n*-толуолсульфамид — Б, а; N, N-ди-*н*-бутил-*n*-толуолсульфамид — К, а; N-нафтил-*n*-толуолсульфамид + Ж, а; N,N-этилен-*бис*-*n*-толуолсульфамид + Ж, а; N, N-дифенил-*n*-толуолсульфамид + К, а; семикарбазон ацетофенона +Б, б; бензилидендиацетат — Б, б; 2-меркаптобензотиазол +++ ОТ, а; 2-меркаптобензимидазол +++К, а; кумарин ++СИ, б; антрахинон +++К, б; дифенилсульфон +Б, б; дифениловый эфир +Б, б; ди-*н*-бутилдисульфид ++Б, б; ди-*н*-гексилдисульфид ++Б, б; дифенилдисульфид — Б, а; ксантиламид (КА) мочевины ++Б, б; КА II — Ж, б; КА бензолсульфамида — К, б; КА *n*-толуолсульфамида — Б, б; КА бензамида — Б, б; *n*-крезолформальдегидная смола (III) +++К, а; *о*-крезолформальдегидная смола (VI) +++СИ, а. Ввиду наибольшей активности **II**, **III** и **IV** была сделана попытка объединить свойства этих в-в путем получения продукта совместной конденсации (**V**) *о*-крезола, **II** и формальдегида (синтез описан). При испытании на коагулюме, полученном по второму способу, **V** (т. пл. 80—85°) был значительно более активен, чем фенил-β-нафтиламин, но вызывал нежелательное красное окрашивание коагулюма, полученного по первому способу. Для устранения этого окрашивания была предпринята попытка синтезировать в-во ф-лы NH_2-CS-NH-A-NH-CS-NH_2, где A — радикал 2,4-диметилен-6-метилфенол-1, родственное **V** и не содержащее в-ва, вызывающего окрашивание и р-римого в **I**. Однако при р-ции 2-метил-4,6-*бис*-(оксиметил)-фенола с **II** в 10%-ной H_2SO_4 получено в-во ф-лы $A[S\text{-}C(NH_2)NH]_2 \cdot H_2SO_4$ при гидролизе которого разб. щелочью получился соответствующий дитиол (**VI**) (т. пл. 225—230° с разл.), обладавший высокой противоокислительной активностью и не влиявший на цвет (синтез описан). Получены также **VI** с заместителями (приведена т. пл.): Cl 82°, Br 109—111°, $SCSOC_2H_5$ масло, SCN 116°, $SCSN(C_2H_5)_2$ 100—102°. Некоторые из них являются антиоксидантами.

З. Нудельман

24722. Теория крепления резины к металлу — «истинная адгезия». Гейдж (A theory of bonding — intrinsic adhesion. Gage Fred W.), Rubber World, 1956, **134**, № 1, 85—86 (англ.)

Термин «истинная адгезия» (intrinsic adhesion) предложен для определения прочности связи резин с металлом. За 100 принят случай разрыва целиком по резине. Меньшие значения указывают на частичный разрыв по металлу или склеивающему слою. Приведено сравнение значений прочности связи по «истинной адгезии» с лабор. и заводскими данными.

В. Шершнев

24723. Применение каучука и пластмасс для изоляции проводов. Боск (Gummi och plaster som isoler-och mantelmaterial för ledningar. Bask W.), Kraft och ljus, 1956, **29**, № 10, 210—217 (швед.)

24724. Микропористые подошвы. Прайер (Microcellular soling. Pryer W. R.), Trans. and. Proc. Instn Rubber Ind., 1955, **31**, № 2, P39—P54, discuss. P54—P56 (англ.)

Широкое применение приобрел микропористый подошвенный материал на основе высокостирольных смол и различного их сочетания с НК и GR-S. Наиболее рекомендуемый порообразователь — динитрозопентаметилентетрамин (Вулкацель BN) (3,5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука дает уд. в. 0,51). С повышением процента высокостирольной смолы (полисар SS-250) снижается усадка пористой резины после вулканизации, повышается твердость и сопротивление истиранию. Для снижения твердости рекомендуют пластикацию 30 мин. при 100°, одновременно уменьшается уд. вес готовой резины. Применяют пептизаторы, типа тио-β-нафтола; в качестве ускорителей используют вулкафор DHC и вулкафор F. Вулканизацию ведут в две стадии — в прессе (10 мин., 141°), затем 10—30 мин. в термостате или сушильной камере при той же т-ре. Для снижения усадки готового материала также рекомендуют тепловую обработку после вулканизации, напр. выдержку в сушилке в течение недели при 50° и т. п. Из наполнителей лучшие показатели по сопротивлению истиранию и уд. весу получены с силикатом Са и высокодисперсным кремнеземом. Из органич. ингредиентов применяют кумароninденовые смолы и очищ. древесную целлюлозу (хлопковые очесы снижают раздутие). Антиоксиданты не используют из-за изменения цвета светлых резин.

М. Монастырская

24725. Изучение методов анализа органических наполнителей резиновых смесей. II. Качественное спектрометрическое определение ускорителей типа тиурама и дитиокарбамата в вулканизованном каучуке. Кавагути, Уэда, Кога. III. Идентификация антиоксидантов. Кавагути, Уэда, Кога, Уэда. IV. Об открытии ускорителей типа бензотиазола в резине. Уэда, Кога, Уэда (有機配合劑分析法に關する硏究 .第 2 報.加硫ゴム中の チウラム及びジチオ .カルバミン酸鹽系 促進劑の分光定性分析について . 川口輝雄, 植田賢一 , 古賀曠. 第 3報.ゴム中の老化防止劑の識別について. 川口輝雄, 植田賢一, 古賀曠, 上田敏之. 第 4 報. ゴム中のベンゾチアゾール系促進劑の檢出法について. 植田賢一 , 古賀曠 , 上田敏之) , 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber, Ind., 1955, **28**, № 9, 531—539, 585—586; 1956, **29**, № 1, 8—13; № 3, 164—172, 219 (япон.; рез. англ.)

II часть. Дитиокарбамат Zn экстрагируют из резины бзл. или CCl_4, экстракт обрабатывают 1%-ным р-ром $CuSO_4$, содержащим 15% Na_2SO_4. Дитиокарбамат Cu выделяют хроматографией на силикагеле (проявитель состоит из этилового эфира и хлороформа в соотношении 0,5 : 99,5) и измеряют спектр УФ-поглощения.

Т. Леви

III часть. Антиоксиданты фенил-α-нафтиламин (**I**), фенил-β-нафтиламин (**II**), альдоль-α-нафтиламин (**III**), NN-дифенил-*n*-фенилендиамин (**IV**), NN-динафтил-*n*-фенилендиамин (**V**) сорбируют из ацетонового экстракта резины силикагелем и вымывают в указанной последовательности: **I** и **II** с помощью CCl_4, **IV** и **V** — с помощью смеси CCl_4-эфир (95 : 5), **III** — с помощью смеси бзл.-сп. (99 : 1). В вытекающих р-рах антиоксиданты **I**, **II** и **IV** открывают методом абсорбционной спектроскопии в УФ-области, **V** — на хроматограмме во время разделения, **III** — с помощью цветной р-ции (действие водн. р-ра диазониевой соли *о*-толуидина). Метод позволяет отделять антиоксиданты от компонентов сосновой смолы.

IV часть. Меркаптобензотиазол (**VI**) и элементарная S могут реагировать друг с другом в ацетоновом экстракте. Однако при т-ре бани ниже 80° эта р-ция почти не имеет места. *н*-Циклогексил-2-бензотиазол-сульфенамид и *н*-оксидиэтиленбензотиазол-2-сульфенамид при вулканизации разлагаются с выделением *VI* и поэтому не могут быть идентифицированы. Однако по наличию **VI** можно определить тип ускорителя. **VI** можно обнаружить в резине, экстрагируя его с помощью водн. р-ра Na_2S. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 2415. Н. Полянский

24726 К. Справочник по резиновому производству. Снижек, Оуржадник (Gumárenská příručka. Šnížek Rudolf, Ouřadník Antonín. Praha, SNTL, 1956, 202, (1) s., il., 14,05 Kčs) (чеш.)

24727 К. Крепление резины к металлам. Жеребков С. К., М., Госхимиздат, 1956, 148 стр., илл., 5 р. 10 к.

24728 Д. Исследование механизма вулканизации каучука в присутствии 2-меркаптобензотиазола. Туторский И. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. ин-т тонкой хим. технол., М., 1956

24729 Д. Принципы построения резин, стойких к коррозионным средам при повышенной температуре. Корнев А. Е. Автореф. дисс. канд. техн., Моск. ин-т тонкой хим. технол., М., 1956

24730 П. Способ приготовления латексной губчатой резины. Брасс, Манн (Process for making latex sponge rubber. Brass Philip D., Mann James U.), [Dominion Rubber Co. Ltd]. Канад. пат. 519410, 13.12.55

Из латекса не содержащего термосенсибилизирующих агентов и коагулируемого CO_2, приготавливают жидкую пену, которую после формования коагулируют в атмосфере CO_2 под давл. 0,0021—0,21 *кГ/см²* для бутадиенстирольного и 0,0021—0,7 *кГ/см²* для натурального латекса. Размеры и конфигурация сформованной пены должны быть такими, чтобы газ проходил через слой некоагулированной пены $\leqslant$ 76,2 *мм*. М. Монастырская

24731 П. Процесс изготовления тканей с покрытием. Салливан (Process of preparing coated fabrics. Sullivan David J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2717217, 6.09.55

Для получения плотного непористого покрытия ткани для заполнения пустот ее грунтуют (с одной или обеих сторон) р-рм СК в летучих органич. р-рителях, пропускают через сушилку для испарения р-рителей и накладывают слой из конц. латексной смеси с последующей сушкой и вулканизацией. Отдельно готовят водн. дисперсию сухих ингредиентов и эмульсию масел, смешиваемые затем с синтетич. каучуковым латексом. Вязкость полученной таким образом смеси недостаточна для нанесения ее на ткань раклей; кроме того, в ней содержится окклюдированный воздух. Концентрирование и удаление воздуха производят, одновременно подвергая тонкую влажную пленку смеси на движущейся поверхности действию тока теплого воздуха. Вязкость смеси повышается с 6,000 до 16,000 *спуаз*, она почти не содержит воздуха и становится пригодной для нанесения раклей. Применимы неопрен и сополимеры бутадиена со стиролом или акрилнитрилом. М. Монастырская

24732 П. Способ улучшения свойств и смешения углеводородных каучуков. Геслер, Сайко (Art of improving and compounding hydrocarbon rubbers. Gessler Albert M., Sayko Andrew F.), [Esso Research and Engng Co.]. Канад. пат. 518245, 8.11.55

Вулканизованная смесь состоит из каучука (сополимер изоолефина, напр., изобутилена с диолефином с сопряженными двойными связями, напр., бутадиена или изопрена) и 5—25% (на каучук) пластификатора — простого или сложного винилового эфира с мол. в. 8000—30000. М. Лурье

24733 П. Обработка каучука. Хок (Processing of rubber. Hoke Charles E.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2735793, 21.02.56

Для удаления выцветших ингредиентов, накапливающихся в прокладочной ткани, на последнюю на каландре накладывают резиновую смесь, не содержащую S, каучук (полибутадиеновый, бутадиенстирольный, нитрильный, тиокол) или регенерат, так, чтобы обеспечить тесный контакт поверхностей, с возможностью, однако, последующего отделения смеси от ткани. Полученные полосы наматывают на барабан и хранят 1—7 дней при 49—121°. Затем ткань и слой смеси разматывают на разные барабаны, до того как они успеют значительно охладиться. Накладываемое в-во не должно вулканизоваться при указанной т-ре и иметь хорошее сопротивление старению, с тем, чтобы его можно было использовать в дальнейшем для получения производственных смесей. Пример: НК пластицируют до вязкости 45 по Муни, каландруют в виде ленты 0,25 × 150 *см* и наматывают на барабан вместе с тканью шириной 160 *см* и содержанием S 8,19%. Нагревают 48 час. при 68°, затем ткань отделяют от НК. Содержание S в ткани снижается до 0,38%. В. Кулезнев

24734 П. Обработка каучука. Док (Rubber treatment. Doak Kenneth W.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2734885; 2734886, 14.02.56

Введение в резиновую смесь с высоким содержанием сажи некоторых хим. в-в (промоторов) (П) способствует снижению гистерезисных потерь и увеличению электрич. сопротивления вулканизатов. П вводят при повышенных т-рах и затем при обычных т-рах вводят остальные ингредиенты и проводят формование и вулканизацию. По пат. 2734885 каучук (НК, полибутадиеновый, полиизопреновый, бутилкаучук, GR-S) с 25—100 вес. ч. сажи пластицируют при 135—204° с 1—5 вес. ч. (на 100 вес. ч. каучука) производных малоновой к-ты, у которых 2 атома H в группе CH_2 замещены на Cl или Br, напр. дихлормалоновой к-той; этилдихлор-, этилдибром-, этилхлорброммалонатом; α,α-дихлор-α,α-диброммалонамидом; α,α-дихлор-, α,α-диброммалонилмочевиной. Наиболее эффективны три последних. Предпочтительна пластикация в закрытом смесителе в течение 5—30 мин. Возможна термич. обработка и в статич. условиях. Сопротивление разрыву в результате этого снижается не более, чем на 10%. Пример: Смесь (в вес. ч.): НК 100, сажа 50, стеариновая к-та 5 готовят обычным путем на вальцах или в смесителе. Затем при 79—107° добавляют 2,0 вес. ч. дихлормалонилмочевины и 3,2 вес. ч. диброммалоната и пластицируют 10 мин. при т-ре валков 143° (т-ра смеси 149—154°). При обычной т-ре вводят 2 вес. ч. ZnO, 1 вес. ч. ускорителя, 1 вес. ч. противостарителя, 2,6 вес. ч. S и вулканизуют 45 мин. при 142°. Гистерезисные потери снижаются на 31—46% по сравнению с контрольной смесью. По пат. 2734886, в качестве П для шинных смесей употребляют алифатич. азосоединения типа $R-(CN)C(R')-N=N-(R')C(CN)-R$, где R — алкил с 1—5 атомами C; R′ — H; CH_3; C_2H_5; П являются, напр., азо-*бис*-изобутиро- α,α′-азо-*бис*-(2-метилбутиро-); α,α′-азо-*бис*-(2-метилгептил); α,α′-азо-*бис*-(α,γ,α′-триметилвалеро-); α, α′-азо-*бис*-(α-этилбутиро-) и α, α′-азо-*бис*-пропионитрилы. Пластикацию саже вой смеси с 1—5 вес. ч. П (на 100 вес. ч. каучука) проводят при 135—190°. Ненасыщенность каучука $\geqslant$ 25%

(НК, бутадиенстирольный, нитрильный). Пример: К смеси 100 вес. ч. НК и 50 вес. ч. канальной сажи добавляют при 107° 1,5 вес. ч. α, α′-азо-*бис*-изобутиронитрила и пластицируют 10 мин. при 149—154°. Затем при 93° вводят 5 вес. ч. стеариновой к-ты, 2 вес. ч. ZnO, 2 вес. ч. сосновой смолы, 1 вес. ч. противостарителя, 1 вес. ч. ускорителя и 2,6 вес. ч. S и вулканизуют 45 мин. при 142°. Электрич. сопротивление увеличивается примерно в 100 раз, а гистерезисные потери снижаются на 20% по сравнению со смесью без П. В. Шершнев

24735 П. Обработка каучука. Док, Грегг (Rubber treatment. Doak Kenneth W., Gregg Robert A.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2734887, 14.02.56

Действием, подобным описанному в предыдущем реферате, обладает CBr_4, который вводят в смесь в кол-ве 0,75—5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука при т-ре ~121°. Смесь нагревают 20 мин. при 135—204°. Пример. Смесь 100 вес. ч. НК, 50 вес. ч. канальной сажи, 5 вес. ч. стеариновой к-ты вальцуют с 3,3 вес. ч. CBr_4, пластицируют 10 мин. при т-ре валков 149°. Затем при 66—93° добавляют 2 вес. ч. ZnO, 1 вес. ч. противостарителя, 1 вес. ч. ускорителя и 2,6 вес. ч. S. Вулканизация 45 мин. при 142°. Электрич. сопротивление повышается в 10^6 раз, гистерезисные потери снижаются на 60%. В. Шершнев

24736 П. Приготовление ячеистой резины (Making gas-expanded rubber) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 731520, 8.06.55

Для получения ячеистой резины из СК (полимер бутадиена, изопрена или хлоропрена или сополимер бутадиена со стиролом, акрилнитрилом или изобутиленом) в сырую смесь вводят продукт р-ции гидразина и. SO_2, смесь формуют и нагревают, выделение газа должно предшествовать вулканизации. Вероятная ф-ла порообразователя: $(H_2NNH_2 \cdot HO_2SNH)_2$, т-ра разложения ~ 85°. М. Монастырская

24737 П. Ускорители вулканизации (Accelerators for vulcanization) [Wingfoot Corp.]. Англ. пат. 734790, 10.08.55

В качестве ускорителей предложены соединения с общей ф-лой $R[CH_2{-}SC(S){-}NR'R'']_x$ (I), где R — остаток кетона [ацетон (II), метилэтилкетон, циклогексанон, ацетофенон (III), ацетоуксусный эфир, окись мезитила, ацетонилацетон и замещ. II, напр. продукты р-ции монохлорацетона с меркаптидами или дитиокарбаматами Na] вида $R'''COCH_2$ — при $x = 1$, или $R'''COCH$ — при $x = 2$, R′ и R″ — алкил, циклоалкил, аралкил, фурил или тетрагидрофурил, N может также входить в цикл из атомов С. I получают действием CS_2 на продукт р-ции *втор*-амина (диметил- (IV), диэтил- и дибутиламины, морфолин, пиперидин и т. п.), формальдегида (V) и кетона. Пример: III, IV и V кипятят, к выкристаллизовавшемуся аминометиленкетону добавляют CS_2 и выдерживают при т-ре ~20° 24 часа; получают I, где $R{-}C_6H_5OH{-}CH{-}$, а R′ и R″ — CH_3. Аналогично из II, IV и V получают I, где $R{-}CH_3CO{-}CH_2{-}$, а R′ и R″ — CH_3. З. Нудельман

24738 П. Замедление серной вулканизации. Харбисон (Retarding of sulfur vulcanization. Harbison Lynn) [Phillips Petroleum. Co.]. Пат. США 2717914, 13.09.55

Для замедления вулканизации резиновых смесей, содержащих органич. ускоритель, S и печную сажу с рН 8,6—10,5 добавляют (0,5—3 ч. на 100 ч. каучука) органич. гидроперекись с ф-лой RR′R″ C—O—OH, содержащую ⩽ 30 атомов С. R — H, алкил, арил, замещ. арил, алконил и циклоалкил, R′ и R″ — те же, что и R кроме H, а также карбоциклич. система, частью которой является третичный атом С. З. Нудельман

24739 П. Синергические композиции антиоксидантов для органических материалов, состоящие из смеси ариламина и алкилендиамина. Де-При (Synergistic stabilizing compositions for organic materials comprising a mixture of an arylamine and an alkylenediamine. De Pree David D.), [Ethyl Corp.]. Пат. США 2729691, 3.01.56

Алкилендиамины с общей ф-лой $(R_1R_2)N{-}(CH_2)_x{-}[C(R_3)H]_yN(R_4R_5)$, где R_1, R_2, R_3, R_4 и R_5 — H или алкил, x и y — целые числа ⩾ 0, причем x и y одновременно не могут равняться нулю, увеличивают эффективность действия антиоксидантов класса ариламинов. Композиция состоит из 30—100 ч. алкилендиамина на 100 ч. противостарителя и применяется в дозировках 0,1—2 ч. на 100 ч. каучука. Пример. Композиция, состоящая из 33 вес. % 5-диэтиламино-2-аминопентана и 67 вес. % неозона D, обеспечивает сохранение вулканизатом сопротивления разрыву и относительного удлинения, соответственно, 46,5 и 77% от исходных значений, неозон D при той же общей дозировке обеспечивает сохранение соответственно лишь 40,5 и 69%. И. Туторский

24740 П. Каучук, вулканизующийся с серой, стабилизованный смесью алкилфенолов и алкил-*бис*-(оксифенил)-алканов. Форман (Sulfur vulcanizable rubber stabilized with a mixture of an alkyl substituted phenol and an alkyl subtituted di (hydroxyphenyl) alkane. Forman Lawrence E.) [The Firestone Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2731442, 17.01.56

Для замедления старения вулканизатов к резиновым смесям (РС) добавляют небольшие кол-ва алкилфенолов (I) и алкил-*бис*-(оксифенил)-алканов с общей ф-лой $R_xC_6H_{4-x}(OH)CHR'C_6H_{4-y}(R_y)OH$ (II), где R_x и R_y — C_1 — C_{16}-алкилы, R′ — C_1 — C_{10}-алкил, а x и y — 1 или 2. I могут быть фенолами и алкилированными крезиловыми к-тами, содержащими ⩾4 атомов С в заместителях на фенольную группу (тетраметил-, *о*-, *м*-и *п*-*втор*- и *трет*-бутил-, амил-, дипропил-, дибутил-, диамил-, 2-*трет*-октил-4-метил-, 3-метил-4-*трет*-бутил-, 2-метил-5-пропил-, 4-метил-6-*трет*-бутил, диизобутил-, диизопропенил-, моно- и дициклогексил-, моно- ди- и три- α-метилбензил-, триоктил- и дидецилфенолы и т. д.). В качестве II применяют продукты конденсации I и альдегидов: *бис*-(2-окси-3,5-диметилфенил)-метан и -1,1-этан; *бис*-(2-окси-3-*трет*-бутил-5-метилфенил)-метан и -1,1-этан; *бис*-(2-метил-4-окси-5-октилфенил)- и-(2-окси-3,5-ди-α-метилбензилфенил)-метаны; *бис*-1,1-(2-метил-4-окси-5-бутилфенил- и-5-амилфенил)-этаны; *бис*-1,1-(3,6-диметил-4-оксифенил)- и -(2-метил-4-окси-5-бутилфенил)-бутаны и *бис*-1,1-(2-окси-3,5-диметил-фенил)-нонан. C_4H_9-группы преимущественно *трет*-, а C_5H_{11} — *втор*- и *трет*-строения; вместо этих групп могут быть октилы. З. Нудельман

24741 П. Вулканизованный каучук, стабилизованный смесью *бис*-оксифенилсульфида и *бис*-(алкилоксифенил)-метана. Форман (Vulcanized rubber stabilized with a mixture of a di(hydroxyphenyl) sulfide and a di(alkylhydroxyphenyl) methane. Forman Lawrence E.) [The Firestone Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2731443, 17.01.56

Для уменьшения старения вулканизованных резиновых смесей (РС) применяют смешанные ингибиторы (И), содержащие *бис*-оксифенилсульфиды (I) и *бис*-(алкилоксифенил)-метаны (II). I могут быть моносульфиды, содержащие в связи с атомом S по две следующих группы: *п*-окси, 2-окси-5-фенил-, 2-окси-5-*трет*-амил, 3,5-диметил-4-окси-, 3-метил-4-окси-5-бутил-, 3-амил-4-окси-, 2-метил-4-окси-5-бутил-, 2-метил-4-окси-5-пропил-, 3-фенил-4-окси-, 2-метил-4-окси-5-циклогексил-, 2-окси-3-бутил-5- и-6-метил-, 2-окси-3-*трет*-бу-

тил-5-метил-, 2-окси-3-метил-5-фенил-, 2-окси-3,5-ди-*втор*-амил-, 2-окси-3-бутил-5,6-диметил-, 2-окси-3-циклогексил-5-этил- и 2-метил-4-окси-5-*трет*-бутилфенильные радикалы. В качестве II упомянуты соответствующие соединения, перечисленные в предыдущем реферате. З. Нудельман

24742 П. **Формы для губчатой резины. Талалай** (Sponge rubber mold. Talalay Joseph Anton) [The Dayton Rubber Co.]. Пат. США 2731669, 24.01.56

Форма для коагуляции и вулканизации вспененной каучуковой дисперсии содержит две секции, по окружности бортов которых расположены желобки. При наложении желобки совпадают и образуют замкнутые каналы для циркуляции коагулирующей жидкости и для выхода из формы воздуха или газа и избытка коагулируемой дисперсии. При попадании в канал вспененной дисперсии она коагулирует и препятствует дальнейшему вытеканию содержимого формы. Для уплотнения рекомендуется жгут из пористого волокна или корд. М. Монастырская

24743 П. **Способ изготовления варочных камер. Саулино** (Method of making curing bags. Saulino Anthony J.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2726925, 13.12.55

Вулканизационная форма состоит из верхней и нижней половин, в которых из сырой смеси формуются при повышенной т-ре половинки варочной камеры. Одновременно формуются тонкие тяжи, идущие радиально от внутренней к наружной окружности половины камеры в плоскости, разделяющей половины формы. На наружных концах тяжей имеются утолщенные кольцевые бортики, расположенные ниже плоскости тяжей. Это устройство препятствует смещению и искривлению сырой заготовки, которые происходят вследствие некоторой эластичности резиновой смеси. Затем обе половины формы соединяются, спрессовывая половинки варочной камеры с последующей вулканизацией изделия. В. Кулезнев

24744 П. **Фрикционные детали и методы их изготовления. Спокс** (Friction elements and methods of making the same. Spokes Ray E.) [American Brake Shoe Co.]. Пат. США 2685551, 3.08.54

Фрикционные детали (Ф) изготовляют из фрикционного материала, связываемого СК. Ф не расслаиваются и не разрушаются от тепла, выделяющегося в условиях эксплутации. Связующее в-во представляет собой р-р бутадиенстирольного каучука. Полимеризацию последнего осуществляют в р-ре. Катализатор представляет собой смесь амилата Na и изопропоксида Na, к которой добавлен пропилен (без добавки или с добавкой избытка изопропоксида Na или NaCl) толуол, их смесь или диаллил. Фрикционный материал при смешении с этим р-ром образует вязкую, клейкую массу, которую затем формуют и вулканизуют. В. Шершнев

24745 П. **Способ крепления резины к металлу, стеклу или другим материалам** (Method of bonding rubber to metal, glass or other materials) [Dunlop Rubber Co., Ltd]. Англ. пат. 738313, 12.10.55

Клей для указанных целей содержит 12,5—33,3 вес. ч. SeO_2 и 12,5—33,5 вес. ч. термореактивной (фенол- или мочевиноформальдегидной) смолы, растворенной в 100 вес. ч. бутилового спирта. А. Жданов

24746 П. **Способ приготовления ячеистых смесей с замкнутыми порами. Гейтс, Остерхоф** (Procédé de préparation de compositions cellulaires à cellules fermées. Gates George H., Osterhof Harold J.) [Wingfoot Corp.]. Франц. пат. 1102951, 27.10.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 4, 396 (франц.)]

Способ пригоден для изготовления микропористых резиновых подошв. Применяют порообразователь, выделяющий N_2 при т-ре вулканизации. Вулканизуемую смесь помещают в форму, верхняя часть которой приводится в движение поршнем. М. Монастырская

См. также: Латексные краски 24866. Привитые сополимеры НК 23231. Реакция с йодом 23275. Действие O_3 23281. Хлоропрен, полимеризация 23272. Нитрильный каучук, омыление 23287. Силиконовый каучук 24818. Полиизобутилен 23252. Полиизоцианаты 24816. НК, протонный магнитный резонанс 23247. Вязкоэластич. св-ва 23250, 23255. Динамич. св-ва 23258. Текучесть 23259. Электризация при ударе 23261. Механизм разрыва 23262. Сорбция р-ров 22548. Буна-N, реологич. св-ва р-ров 23232. Взаимная р-римость полимеров 23264. Связь каучук-наполнитель 23263. Ускорители, действие на кожу 26612. Формование изделий 24844. Защита от коррозии 25443. Пористый материал 24835. Гуттаперча 23246. Определение хлора в неопрене и производных каучука 23516

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Леекина*

24747. **Пластические массы. Дейвис** (Moulded plastics. Davies H.), Reyrolle Rev., 1956, № 166, 1—13 (англ.)

Популярная статья о строении, свойствах, методах переработки и применении пластич. масс. В. Гринблат

24748. **Свойства и области применения термопластов. Шренк** (Einführung in die Eigenschaften und Einsatzgebiete der Thermoplaste. Schrenk E.), Z. Schweisstechnik, 1955, 45, № 12, 263—270 (нем., франц.)

Приведено сравнение свойств поливинилхлоридных и полиэтиленовых пластиков со свойствами металлов, дерева и стекла. Дана сводная таблица важнейших показателей основных типов современных жестких термопластичных и термореактивных пластиков. Л. Песин

24749. **Международная выставка пластмасс в Дюссельдорфе. Доре** (L'exposition internationale des plastiques de Düsseldorf. Doré R.), Ingrs et techniciens, 1955, № 82, 51, 53, 55, 57 (франц.)

24750. **Выставка пластмасс ГДР. Этре** (A német műanyagkiállítás és tanulságai. Ettre László), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 12, 373—374 (венг.)

Итоги выставки пластмасс ГДР, состоявшейся в августе-сентябре 1955 г. в ВНР. Л. Песин

24751. **Пластмассы на 5-й международной выставке упаковочных материалов. Крочелла** (Le materie plastiche al 5° salone internazionale dell'imballaggio. Crocella P.), Materie plast., 1956, **22**, № 8, 613—617 (итал.)

24752. **Применение пластмасс в судостроении. Кейль** (Műanyagok hajóipari felhasználása. Keil Alfréd), Járművek mezőgazd gépek, 1955, 2, № 12, 361—364 (венг.)

Краткий обзор по применению пластмасс в судостроительной технике ГДР. Л. Песин

24753. **Применение пластмасс для упаковки. Эванс** (The use of plastics in service packaging. Evans D. J.), Trans. and J. Plast. Inst., 1955, **23**, № 54, 305—308 (англ.)

Рассматриваются требования, предъявляемые к упаковочным материалам, и приводится их классификация в зависимости от назначения. С. Перлин

24754. Определение метилольных групп в фенолформальдегидных резольных смолах. Воробьев (Stanovenie metylolových skupin vo fenolformaldehydových rezoloch. Vorobjov Vladimir) Chem. zvesti, 1955, 9, № 7, 408—414 (словац.; рез. русс., нем.)

Метод основан на конденсации метилольных групп смолы с *м*-крезолом в присутствии *п*-толуолсульфокислоты с последующим титрованием выделившейся при конденсации воды реактивом Фишера (I). Этим методом определяются также группы $CH_2—O—CH_2$. К 0,1—0,5 *г* испытуемой смолы добавляют 10 *мл* реактива (II), выдерживают 1 час при 90°, добавляют 2 *мл* безводн. пиридина и титруют I. Параллельно определяют содержание воды в смоле титрованием навески смолы I. Разность найденных значений пересчитывают на CH_2OH-группы. II готовят следующим образом: 500 *г* *м*-крезола, 15 *г* *п*-толуолсульфокислоты и 100 *мл* бензола нагревают, отгоняя бензол до полного обезвоживания смеси, после чего отгоняют остаток бензола, нагревая продукт до 150°. Способ дает хорошие результаты при анализе обычных резолов, бензилированных смол и титанфенолформальдегидных резолов. Л. Песин

24755. Сорта полистирола.— (Styron formulations.—), Pract. Plastics, 1955, 6, № 9, 28—30 (англ.)

Описаны физ.-мех. и электрич. свойства различных торговых сортов полистирола произ-ва фирмы Dow Chemical Int. Ltd., указаны рекомендации по режимам их переработки и приведены типичные примеры областей применения. С. Шишкин

24756. Мягчители и смазки при формовании полистирола. Бишоп (Integral lubrication of polystyrene. Bishop Richard B.), Mod. Plast., 1955, 33, № 2, 141, 142, 144, 146, 148 (англ.)

Изучалось влияние мягчителей и смазок на формование изделий из полистирола методом литья под давлением. Качество мягчителя оценивалось длиной образца, изготовленного в спец. форме при определенном режиме работы машины. В качестве смазок были испытаны жирные к-ты и их производные, металлич. мыла, воски и другие в-ва. В качестве мягчителей применялись обычные пластификаторы и некоторые патентованные продукты. Лучшие результаты показали стеариновая к-та и ее производные.

Е. Пылаева

24757. Реологические и физические свойства термопластиков, используемых в качестве электроизоляционных материалов. Часть I. Изучение пластичности поливинилхлорида, применяемого в электроизоляции. Ямамото (電線用熱可塑性高分子物質のレオロジーと物理的性質. 第1報. 電線用塩化ビニル樹脂混和物の可塑性. 山本三郎), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High. Polymers, 1953, 10, № 102, 405—411 (япон.)

Изучалась пластичность поливинилхлорида (I) со степенью полимеризации 1800, пластифицированного трикрезилфосфатом или диоктилфталатом в кол-ве 30, 40, 50, 60 и 70% от веса I. Результаты исследований приведены на графиках и таблицах. В. Иоффе.

24758. Поведение твердых термопластичных материалов при формовании из них изделий без снятия стружки. Клейне-Альберс (Verhalten harter thermoplastischer Kunststoffe bei spanloser Formgebung. Kleine-Albers August), Kunststoffe, 1955, 45, № 7, 276—289 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследовался характер деформации (Д) поливинилхлорида (I) в широком интервале т-р от —40 до 175°. При т-рах от —40 до +20° I обладает только упругой Д и при его растяжении не наблюдается какой-либо ориентации молекул. При т-рах 20—92° наблюдается область затрудненной термоэластической Д; предел упругости снижается с увеличением т-ры, причем наблюдается частичная ориентация молекул. При т-рах 92—94° наблюдается область чистоэластич. Д, при которой происходит наивысшая ориентация; вытянутый и охлажд. материал полностью восстанавливает первоначальную форму и размеры при последующем нагревании; остаточные напряжения в I пропорциональны степени вытяжки. При т-рах 95—160° наблюдается переход от эластич. Д к пластич. с частичной ориентацией. При т-рах 175° и выше I течет без ориентации, претерпевая только лишь пластич. Д и разлагаясь. Из полученных данных следует, что при формовании I при т-рах ниже т-ры наивысшей эластичности (93°) Д следует производить при возможно более высокой т-ре с целью уменьшения внутренних напряжений и снижения опасности растрескивания. Операция формования в области оптимальных т-р может продолжаться от 10 сек. до 10 мин. без вреда для качества изделий. Вторичная Д I происходит гораздо легче, чем в первый раз. Действие пластификаторов на Д I аналогично повышению т-ры. Опыты с полиметилметакрилатом показали подобные закономерности. Оптимальная т-ра Д полиметилметакрилата составляет ~115°. Проведенные исследования показывают, что полученные результаты могут быть с большой степенью вероятности распространены и на другие термопластичные материалы. Е. Хургин

24759. Применение винилацетатных смол для производства упаковочных материалов. Балестриери (Le resine acetoviniliche nell'industria degli imballaggi. Balestrieri Gerardo), Materie plast., 1956, 22, № 8, 625—630 (итал.)

24760. Испытание прочности на разрыв винильных пленок, изготовленных распылением и отливкой. Часть I. Предварительные данные. Берджер, Уибер (Tensile strength testing of spray-formed and cast vinyl films. Part I. Preliminary analyses. Berger L., Weber J.), Rubber Age, 1955, 76, № 4, 551—561 (англ.)

Проводились сравнительные испытания прочности на разрыв винильных пленок (П), изготовленных распылением и отливкой. Установлено, что существенного различия в прочности между обеими типами П не наблюдается и что воспроизводимость результатов для П, изготовленных отливкой, не лучше, чем для П, изготовленных распылением р-ра. Отклонения в средних показателях механич. прочности П, полученных обеими способами, значительно выше, чем теоретически вычисленные, что указывает на наличие посторонних факторов, влияющих на механич. прочность П. Отмечено, что прочность П зависит от их плотности, колебания которой обусловливаются способом нанесения П. Н. Александров

24761. Некоторые вопросы поведения пластификаторов в поливинилацетатных эмульсиях. Барнетт, Гриффитс (Some aspects of plasticiser behaviour in polyvinyl acetate emulsions. Barnett G., Griffiths J. L.), J. Oil and Colour Chemists Assoc., 1955, 38, № 6, 300—308 (англ.)

Для получения непрерывных пленок из эмульсий полимеров частицы полимера должны обладать способностью сплавляться друг с другом при т-ре окружающей среды. Так как в поливинилацетатных эмульсиях полимер имеет сравнительно высокую т-ру плавления, непрерывную пленку из него можно получить только при добавлении в эмульсию пластификатора, понижающего т-ру текучести полимера.

Рефрактометрич. исследования пластифицирующего действия дибутилфталата (I), ди-бутоксиэтилфталата (II), тритолилфосфата (III) и хлорированного дифенила (IV) на поливинилацетат (V) показали, что т-ру текучести можно снизить в следующих пределах (приведены тип и кол-во пластификатора в % и т-ра текучести): без пластификатора, 28°; 15% **I**, 1°; 15% II, 3°; 15% **III**, 11°; 15% **IV**, 16°. Пленки, отлитые из эмульсии, содержащей 15% **I** от веса **V**, имеют предел прочности на разрыв 26 *кГ/см²* и удлинение при разрыве 320% (непластифицированная пленка из **V** и пленка, содержащая 5% **I** — очень хрупка). У пигментированных пленок водостойкость и прочность на истирание при низком содержании **I** (5—10%) — неудовлетворительная и улучшается с увеличением содержания **I** до 15%. Сделано предварительное заключение, что **I** и **II** — хорошие пластификаторы для поливинилацетата, а **III** и **IV** — малоэффективные. Для полной оценки пригодности **I** в качестве пластификатора для эмульсий из **V** требуется дополнительно исследовать стойкость эмульсий и пленок к старению. Л. Песин

24762. Полиакрилаты. Смит (The polyacrylics. Smith James D.), Pract. Plastics, 1955, **6**, № 10, 8—9, 25, 27, 28 (англ.)

Описаны получение эфиров акриловой и метакриловой к-т, физ. свойства метилметакрилата, способ полимеризации акрилатов и метакрилатов, получение блочных листовых и порошкообразных полимеров и сополимеров метилметакрилата, физ.-мех. и электрич. свойства различных изделий из полиметилметакрилата (листов, трубок, стрежней, прессованных изделий) и области применения акрилатов. С. Шишкин

24763. Прецизионное исследование синтетических полимеров (Exakte Prüfung eines polymeren Kunststoffes. F.), Techn. Rundschau, 1955, **47**, № 4, 27 (нем.)

Кратко изложены результаты прецизионного исследования физ.-мех. свойств блочного полиметилметакрилата (I). Исследовалась зависимость механич. свойств **I** от длительности испытания (8—1000 сек.) при т-рах от 21 до 140°. Измерена зависимость динамич. модуля упругости от частоты (14—28 *кгц*) при продольных колебаниях. Модуль упругости **I** в этих условиях оказался равным 535 ± 3,5 *кг/мм²*. Исследованы особенности поведения **I** при растяжении и изгибе при различных т-рах, а также изучено влияние увлажнения поверхности **I** различными органич. в-вами на поверхностные напряжения. И. Рез

24764. Полиакрилонитрил. Смит (Polyacrylonitrile. Smith James D.), Pract. Plastics, 1955, **6**, № 9, 11—13 (англ.)

Описаны способы произ-ва и полимеризации акрилонитрила, свойства и области применения полиакрилонитрила и сополимеров на его основе. С. Шишкин

24765. Полимеры некоторых кислородсодержащих гетероциклов. (Полиэпоксисоединения, полидиоксоланы). Берлин А. А., Успехи химии и технологии полимеров. Об. I, М., Госхимиздат, 1955, 63—84

Описаны процессы образования полимеров из эпоксисоединений, высказаны предположения о механизме р-ций их получения и приведены свойства некоторых полимеров. Библ. 37 назв. А. Берлин

24766. Полиэтилентерефталат. Получение, строение и свойства. Лохёйзен (Polyaetheenterephtalaat bereiding, structuur en eigenschappen. Lohuizen O. E. van), Plastica, 1955, **8**, № 12, 652—655 (голл.)

Вследствие плохой растворимости терефталевой к-ты (I) в этиленгликоле (II) и трудности получения полиэтилентерефталата прямой этерификацией в пром-сти для произ-ва полиэтилентерефталата исходят из диметилового эфира **I**, который переэтерифицируют большим избытком **II** при 200°, отгоняют избыток **II** при 280° и при этой же т-ре проводят поликонденсацию под вакуумом, получая полимер с мол. в. ~ 15 000 (по вязкости в р-ре *о*-хлорфенола или смеси фенола с тетрахлорэтиленом). **I** получают из *п*-ксилола окислением HNO_3, воздухом непосредственно, или в 2 стадии через *п*-метилбензойную к-ту, с последующим ее окислением в виде метилового эфира. Л. Песин

24767. Упругие и оптические свойства литьевой смолы «Аральдит В» при 20° и 150° в напряженном состоянии в зависимости от количества отвердителя. Бауд, Ракке (Die elastischen und spannungsoptischen Eigenschaften von Araldit-Gießhars B bei 20° C und 150° C in Abhängigkeit von der Härtermenge. Baud R. V., Racke H. H.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1955, **21**, № 8, 257—264 нем.; рез. франц.)

Описано применение смолы «Аральдит В» в качестве модельного материала для изучения фотоупругости. Приведены данные по изменению модуля упругости отвержденной смолы в зависимости от кол-ва отвердителя и условий отверждения. Л. Песин

24768. Фурфурол как исходное сырье в промышленности пластмасс (данные из сообщения Береги). Микеш (A furfurol, mint müanyagipari alapanyag, Hozzászólása Beregi László cikkéhez. Mikes Janos.), Müszaki élet, 1955, **10**, № 21, 28—29 (венг.)

Приведена краткая характеристика фенолфурфурольных пластиков и замазок на основе фурфурола и фурилового спирта, а также отмечено использование фурфурола и его производных в произ-ве полиэфиров, полиамидов и некоторых сополимеров. См. РЖХим, 1955, 30333. Л. Песин

24769. Рильсан — французский полиамид. Кун (Rilsan — das französische Polyamid. Kuhn H. H.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 6, 126—129 (нем.)

Рильсан (I) — полиамид, полученный при конденсации 11-аминоундекановой к-ты. Последнюю получают из касторового масла, через метиловый эфир рицинолевой к-ты, который превращают в метиловый эфир ундециленовой к-ты. Последний омыляют, присоединяют HBr в присутствии перекисей по двойной связи и аминируют 11-бромундекановую к-ту. Для произ-ва 1 *кг* **I** расходуется 3,2 *кг* касторового масла или 6 *кг* семян клещевины. **I** имеет следующие свойства: предел прочности на разрыв в неориентированном состоянии составляет 600 *кГ/см²*, а в ориентированном достигает 5000 *кГ/см²*; поверхностная твердость 465 *кГ/см²*; уд. в. 1,04; т. пл. 186°; рабочая т-ра ~100°, но кратковременно может работать при 140°; морозостойкость —55°; максим. водопоглощение после 14 дней пребывания в воде 1,6%, после 3 час. пребывания в кипящей воде 2,0%; диэлектрич. постоянная и tg δ при 10^6 *гц* после 36 дней пребывания в воде составляют соответственно 3,3 и 0,06 (в исходном состоянии 3,1 и 0,01); уд. объемное сопротивление (после 24 час. в воде) $1 \cdot 10^{13}$ *ом см*. Из всех полиамидов **I** наиболее стоек к действию разб. H_2SO_4, HNO_3, NaOH, KOH и NH_3. Для литья под давлением применяют **I** с относительно низкой степенью полимеризации и ведут переработку при 200—265°. Усадка **I** при литье под давлением составляет 1—1,5%. **I** применяют для произ-ва хим. стойких тканей, для изготовления высококачественной кабельной изоляции, упаковочной пленки и труб для транспортировки пищевых про-

дуктов. Произ-во I во Франции составляет 120 *т* в месяц. Л. Песин

24770. Термообработка полиамидов. Исследование структуры деталей, полученных литьем под давлением и другими методами. Леуверик (Warmtebehandeling van polyamiden structuuronderzoek van spuitgietwerk en op andere wijze vervaardigde onderdelen. Leeuwerik J.), Plastica, 1956, 9, № 2, 90—93 (голл.; рез. англ., франц., нем.)

Приведены результаты исследования изделий из полиамидов, полученных методом литья под давлением, непрерывного выдавливания и другими способами, с помощью оптич. и электронного микроскопа. Показано, что путем термич. обработки («закалки») смешанная неоднородная аморфно-кристаллич. структура материала может быть гомогенизирована. Л. Песин

24771. Действие *п*-толуолсульфохлорида как ускорителя холодного отверждения термореактивных смол. Ямада (Action of *p*-toluenesulfonyl chloride as the cold-setting accelerator for thermosetting resins. Yamada Shigehiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, № 7, 479—480 (англ.)

Изучение зависимости электрич. сопротивления р-ра *п*-толуолсульфохлорида (I) в фуриловом спирте от времени при различных т-рах (31,7, 37,3, 47,7 и 57,7°) показало, что кривая изменения сопротивления состоит из трех участков. В начальной стадии сопротивление падает по ур-нию $R = kt^{-z}$, что интерпретируется как процесс разложения I. В конечной стадии сопротивление возрастает по ур-нию $R = k't^{z'}$, что является следствием процесса смолообразования. Промежуточная стадия является переходной. Значения констант k, z и z' могут быть подсчитаны из графика и выражаются ф-лами $k = Ae^{-\alpha c}$, $z = Be^{\beta\theta}$, $z' = Sc^{b}$ (A, B, S, α, β и b — константы, c — конц-ия катализатора, θ — т-ра отверждения). Точки пересечения продолжений прямых, описывающих начальную и конечную стадии процесса, могут быть интерпретированы как точки, соответствующие полному разложению I. Время полного разложения (T) выражается ур-нием $T = pc^{q}$ (p и q — константы). Увеличение т-ры р-ции более резко снижает T, чем повышение конц-ии I (изменение т-ры от 32 до 58° уменьшает T в 10 раз, а 5-кратное повышение конц-ии I при 32°— только в 2 раза). Кривые отверждения р-ра фурилового спирта или резола в диоксане имеют аналогичный вид. Л. Песин

24772. Терпеновые пластификаторы. Получение пиновой кислоты и ее эфиров. Лоблик, Мань, Мод (Terpene-derived plasticizers. Preparation of pinic acid and its esters. Loeblich Virginia M., Magne Frank C., Mod Robert R.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 4, 855—858 (англ.)

Пиновую к-ту (I) получали из продажного α-пинена двухфазным окислением $KMnO_4$ в присутствии сульфата аммония в водн. среде при т-ре < 10°. Полученную пиноновую к-ту окисляли в I гипохлоритом Ca. Выход I составлял 25%. Перед этерификацией I очищали нагреванием при 160—170° и 3—5 *мм* рт. ст. в течение 2 час. для разложения хлорсодержащих соединений и затем фракционировали в вакууме. Этерификация проводилась нагреванием I с избытком спирта в присутствии H_2SO_4 и толуола, способствующего удалению воды в виде азеотропа. По этой методике были получены диамиловый, дигексиловый, диоктиловый и *бис*-бутоксиэтиловый эфиры I. При исследовании пластифицирующих свойств эфиров I было установлено, что композиции, содержащие 63,5 вес. % сополимера винилхлорида с 5% винилацетата, 35% пластификатора, 0,5% стеариновой к-ты и 1% основного карбоната Pb, имеют прочность на разрыв 187—195 *кГ/см²*, удлинение 300—330% и т-ру хрупкости от —44 до —54°. Упругость пара этих пластификаторов близка к таковой для диоктилфталата. Некоторые из этих эфиров являются удовлетворительными пластификаторами для поливинилхлорида, но обладают плохой совместимостью при высоких конц-иях (диоктилпинат); для лучшей совместимости в качестве пластификаторов целесообразно применять смесь эфиров I с диоктилфталатом. Л. Песин

24773. Пластификация поливинилхлорида алкиловыми эфирами пиновой кислоты. Конин, Йел (Plasticization of polyvinyl chloride with alkyl esters of pinic acid. Conyne R. F., Yehle E. A.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 4, 853—855 (англ.)

Исследовались пластифицирующие свойства эфиров пиновой к-ты. Для пластификации были использованы эфиры со следующими характеристиками (приведены $n^{20}D$ и т. кип./*мм*): ди-*н*-гексиловый, 1,4523; 166—171/0,2—0,4; ди-(бутоксиэтиловый) 1,4524; 195—198/2,0; ди-*н*-октиловый 1,4551; 202—205/0,7; ди-2-этилгексиловый 1,4566; 180—190/0,4—0,5; октилдециловый 1,4545—1,4558; не приведена; ди-*н*-дециловый, 1,4573; 233—235/0,85. Композиции содержали (вес. %): поливинилхлорида 60, пластификатора 40, основного сульфата Pb 1, стериновой к-ты 0,5. Для указанных композиций определены модуль упругости, твердость по Шору А, т-ра хрупкости, тепло- и светостойкость, а также летучесть и выпотевание пластификаторов, вымывание их водой, мыльной водой, маслом и бензином. Данные приведены в таблицах. Л. Песин

24774. Влияние этиленгликоля и полиэтиленгликоля на устойчивость синтетического латекса при замораживании и оттаивании. Окамура, Мотояма (The role of ethylene glycol and polyethylene glycol in the freeze-thaw stability of synthetic latex. Okamura Seizo, Motoyama Takuhiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 1, 61—64 (англ.)

Исследовалась стабильность латексов, полученных эмульсионной полимеризацией стирола (I), метилметакрилата (II), метилакрилата (III), винилацетата (IV) и акрилонитрила (V), при замораживании охлаждением до —17,5° с последующей выдержкой в течение 24 час. и оттаиванием при 20°. Стабилизация латексов достигается введением этиленгликоля (VI) или полиэтиленгликолей, причем существенное влияние на стабилизацию оказывает тип и кол-во эмульгатора. Миним. кол-во VI, требуемое для стабилизации (точка миним. стабилизации), увеличивается с увеличением конц-ии эмульгатора (додецилсульфата Na) для латексов из III и IV, снижается для латексов из I и II и практически не меняется в случае латексов из V. В общем виде способность к стабилизации повышается с увеличением гидрофобных свойств полимера, т. е. способность к стабилизации I > III > IV. При использовании в качестве эмульгатора цетилтриметиламмонийбромида латексы не стабилизируются введением 10% VI. При одинаковой конц-ии VI в латексе и в воде понижение т-ры замерзания в первом случае меньше, чем во втором. Более стабильные латексы обладают также меньшей электрофоретич. подвижностью. Таким образом, явление стабилизации следует объяснить адсорбцией VI частицами латекса, причем предельная адсорбция VI совпадает с точкой миним. стабилизации. В. Шершнев

24775. Стабилизаторы виниловых полимеров. Часть 2. Соединения, содержащие металлы, отличные от мыл. Смит (Stabilizers for vinyl polymers. Part 2. Metallic compounds other than soaps. Smith Verity H.), Brit. Plastics, 1954, 27, № 6, 213—217 (англ.)

Приведены данные по стабилизирующим свойствам, стойкости, токсичности и областям применения раз-

личных металлсодержащих стабилизаторов. Описаны: фосфаты и фосфиты Na, K, Mg и Pb, перборат Na, силикаты Na, Ca и Pb, основной сульфат Pb, $Na_2S_2O_3$, сульфиды Na и K, Sb_2O_3, гипохлориты Na и Ca, ацетаты Cd, Pb, Na, винносурьмянокислый Na и K, этилацетоацетат Ca, сорбат Ca, α-фурилакрилат Ba, малеинат и фталат Pb, салицилаты Mg, Sr, Pb, Ca, Sn^{2+}, ди-изопропилсалицилат Ba, метилат Ca, дилаурилмеркаптид Cd, соли ароматич. сульфамидов, триметилсиланолят Pb и органич. производные олова. Библ. 75 назв. Часть I см. РЖХим, 1955, 53604. А. Фрейдин

24776. **Прессование или литье под давлением? Дрегер, Вёбкен** (Pressen oder Spritzpressen? Draeger H., Woebcken W.), Kunststoffe, 1956, **46**, № 1, 39—41 (нем.)

При литье под давлением наблюдается меньший износ форм, отсутствует грат у изделия и имеется возможность изготовления деталей сложной конструкции, или массового произ-ва мелких деталей. Главное отличие прессования от литья под давлением заключается в характере течения массы в форме. Изделия, полученные литьем под давлением, проявляют анизотропность механич. свойств из-за ориентации материала. В. Гринблат

24777. **Влияние температуры формы на процесс литья под давлением термопластов. Тейер** (Effects of mold temperature on the behavior of thermoplastics. Thayer Gordon B.), SPE Journal, 1955, **11**, № 5, 22—24 (англ.)

Кратко рассмотрено влияние т-ры формы на пластич. свойства заполняющего форму материала, физ. свойства готового изделия и длительность цикла прессования. Е. Хургин

24778. **Пластическое формование вытяжкой. Фабр** (La «chaudronnerie» plastique. Fabre G.), Usine nouvelle. Ed. mens, 1956, jan., 7, 19—20 (франц.)

Описаны принципы пластич. формования термопластов вытяжкой в нагретом состоянии. Л. Песин

24779. **Готовые смеси на основе полиэфирных смол для армированных пластиков. Эриксон, Арберг** (Reinforced polyester premixes. Erickson W. O., Ahrberg W. R.), Mod. Plast., 1955, **33**, № 3, 125—126, 128, 130—131, 255 (англ.)

Применение готовых смесей (ГС) для произ-ва армированных пластиков значительно упрощает и удешевляет изготовление последних. В состав ГС входят обычно смола, наполнитель, армирующий материал, катализатор, краситель и смазки. Ввиду того, что процесс изготовления ГС сопровождается выделением тепла, мономер, вводимый в смолу, должен иметь миним. летучесть. Из обычно применяемых мономеров наименьшей летучестью обладает диаллилфталат, несколько большей — винилтолуол и наибольшей — стирол. Чем выше вязкость, тем лучше формовочные свойства ГС; в то время как для формования изделий из стекломатов применяют смолу с вязкостью 25 *пуаз*, вязкость смол для ГС должна составлять $\geqslant$2500 *пуаз*. В качестве наполнителей для ГС применяют глину или мел; глина обеспечивает большую жизнеспособность смолы, но, обладая большей адсорбционной способностью, понижает пластичность ГС в бо́льшей степени, чем мел; поэтому, применяя в качестве наполнителя глину, следует повышать содержание смолы в ГС, в то время как мел способствует снижению кол-ва смолы. Армирующим материалом для ГС является нарезанное стекловолокно длиной 12,7 *мм*. Для уменьшения водопоглощения стекловолокно обрабатывают силанами или хромовыми соединениями. Измельченные отходы стекломатов дают ГС с пониженными физ.-мех. свойствами, вследствие неравномерной длины волокна. Содержание стекла в ГС составляет 5—35%; при содержании стекла $\leqslant$20% получается достаточно пластичная, хорошо перерабатываемая композиция; при большем содержании стекла композиции получаются более жесткими. Вместо стекловолокна можно применять волокна листьев агавы, которые имеют меньший уд. вес, стоят почти вдвое дешевле и обеспечивают высокую прочность на удар, но меньшее сопротивление изгибу. Катализатором для ГС служит перекись бензоила. Красители применяют в виде пасты, в кол-ве 0,5—3% от веса ГС. В целях лучшего отставания от формы применяют смазки в кол-ве 1,0—1,25% от веса ГС: при т-рах формования до 132° используют стеариновую к-ту, а при т-рах 132—154° — стеараты Zn или Mg. Описаны условия хранения ГС, режимы их прессования, характеристики применяемых прессов и прессформ, и приведены способы обработки и отделки готовых изделий. Приведены физ-мех. свойства стеклопластиков, полученных из ГС двух составов. С. Иофе

24780. **Катионообменные синтетические смолы. Тростянская Е. Б.**, Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1955, 6, 215—234

Обзорная статья о строении и свойствах катионообменных смол и их применении в хроматографии. Библ. 45 назв. З. Иванова

24781. **Измерение прочности склейки. Ролф** (Het meten van de schuifsterkte van gelijmde verbindingen. Rolff R.), Plastica, 1955, **8**, № 12, 634—636 (голл.)

Приведены результаты измерения прочности на сдвиг у склеенных образцов, полученные разными методами. Л. Песин

24782. **Влияние низкой температуры хранения на качество синтетических клеев. Бергер** (Vliv skladování synthetických lepidel za teplot pod bodem mrazu na jejich jakost. Berger Vladimír), Dřevo, 1955, **10**, № 12, 294—295 (чеш.)

В результате проведенных испытаний синтетич. клеев чехословацкого произ-ва (мочевинных, фенольного, крезольного и резорцинового) после 24-часовой выдержки при —28° и последующего оттаивания при 20° установлено, что все показатели, включая вязкость, длительность желатинизации и прочность склейки, остаются без изменений по сравнению с исходными. Л. Песин

24783. **Клеи для фанеровки с применением зажимов. Коннелли** (Glus — for core clamps. Connelly H. H.), Wood. Worker, 1955, **74**, № 2, 52 (англ.)

Для фанеровки деревянных частей используют животные, мочевиноформальдегидные и поливиниловые клеи. При пользовании быстро отверждающимися на холоду мочевинными клеями целесообразно снабжать аппаратуру для приготовления клеев и расходные емкости водяными рубашками; в случае применения клеев с очень большой скоростью отверждения их охлаждают спец. хладоагентами. Л. Песин

24784. **Пластмассы, технология и аппаратура для их производства. Николас** (Plastics materials, processes and plant. Nicholas D. C.), Instn. Prod. Engrs. J., 1955, **34**, № 10, 676—691 (англ.)

Описаны технология и оборудование для переработки пластмасс на основе поливинилхлорида (жесткого и пластиката), полиэтилена, ацетилцеллюлозы и полистирола. Л. Песин

24785. **Измерения температуры и давления в материальном цилиндре литьевой машины. Бейер, Дал, Мак-Ки** (Temperature and pressure measurements in the injection machine heating cylinder. Beyer C. E., Dahl R. B., McKee R. B.), Mod. Plast., 1955, **32**, № 8, 127—128, 130, 135—136, 236, 239 (англ.)

Важными факторами при литье термопластичных материалов являются т-ра и давление в сопле материального цилиндра. Для исследования влияния конструкции цилиндра на производительность литьевой машины проводилось измерение т-ры и давление в сопле цилиндра. Тепловая эффективность цилиндра (E) выражается ур-нием $E=(T_a-T_0)/(T_i-T_0)$, где T_a — т-ра выходящего из сопла пластика, T_i — т-ра стенки цилиндра и T_0 — т-ра пластика в загрузочном бункере. Сравнение пластификационной способности различных машин можно производить по кол-ву перерабатываемого в единицу времени пластика, при условии сохранения E постоянной (принято E=0,8). Для установления влияния конструкции цилиндра было выведено (на основании законов теплопередачи для неустановившегося состояния) ур-ние $Q=KS^2/V$, где Q — производительность машины, S и V — соответственно полную поверхность и объем материала, находящегося между цилиндром и торпедой, и K — коэфф., зависящего от E, типа пластика и конструкции машины. Для одного и того же материала при E — const, K является величиной, однозначно характеризующей эффективность конструкции машины. Падение давления в цилиндре машины определяется ур-нием $\Delta P_g=\gamma P_m+\Delta P_f$, где ΔP_g — общее падение давления в цилиндре, P_m — давление плунжера, γ — коэфф., характеризующий сопротивление гранул перемещению их в цилиндре, и ΔP_f — падение давления, определяемое вязкостью расплавленного полимера в зоне от места плавления до выхода полимера из сопла. Кратко рассмотрено влияние смазок на значение γ.

Е. Хургин

24786 П. Эмульсионная полимеризация соединений стирола. Хатчинсон (Emulsion polymerisation of styrene compounds. Hutchinson Henry Malcolm) [Distillers Co. Ltd.]. Пат. США 2715116. 9.08.55

Мономер (стирол, α-метилстирол, производные стирола и α-метилстирола замещ. в ядре атомами Cl или группами CH_3 и C_2H_5) полимеризуют в водн. эмульсии при pH $\geqslant 3$ в присутствии эмульгатора (в кол-ве 0,25—10 вес. % от водн. фазы), который представляет собой соль щел. металла, амина или NH_4 и моноэфира из алканолов, имеющих 5—32 атомов С и двуосновных к-т (напр., не содержащих ОН-групп двуосновных к-т бензольного или нафталинового ряда, или алифатич. α,ω-дикарбоновых к-т с 2—12 атомами С, а также малеиновой, фумаровой, цитраконовой, итаконовой, мезаконовой Δ^4-тетрагидрофталевой, 3,6-эндометилен-Δ^4-тетрагидрофталевой или 3,6-эндоэтилен-3-метил-6-изопропил-Δ^4-тетрагидрофталевой к-ты). Ю. Васильев

24787 П. Смешанные полимеры стирола и сополимеров стирола и бутадиена. Моррис, Грисс (Interpolymers of styrene with styrene-butadiene copolymers. Morris Earl D., Griess Gerald A.), [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 515482, 9.08.55

Способ смешанной полимеризации стирола и ненасыщ. каучукоподобного полимера алифатич. диолефина с сопряженными двойными связями, имеющего 4—6 атомов С в молекуле (напр., сополимера стирола и бутадиена), состоит в том, что смесь 98—85 вес. ч. стирола, 1—15 ч. ненасыщ. полимера и 0,5—5 ч. высших жирных к-т, свободных от сопряженных олефиновых связей и имеющих $\geqslant$12 атомов С (или эфиров этих к-т с низшими незамещ. насыщ. алифатич. спиртами, имеющими <7 атомов С) нагревают в закрытом сосуде сначала при 50—100°, до окончания полимеризации примерно половины стирола и затем до 100—240°, но так, чтобы длительность нагревания при т-ре $>175°$ не превышала 10 час. Ю. Васильев

24788 П. Сополимеры стирола и α-метилстирола и способ их изготовления. Эймос, Миллер (Copolymers of styrene and alpha-methyl styrene and process for making same. Amos J. L., Miller C. J.) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 718687, 17.11.54

Указанные в-ва получают при нагревании смеси 10—50 вес. % α-метилстирола и 90—50 вес.% стирола в массе при т-ре (t), определяемой ур-нием $t\leqslant 147-0{,}78\ X$, где X — содержание α-метилстирола в вес.%. Нагревание продолжают до получения твердого при обычных т-ре и давлении сополимера или р-ра полимера в мономере. Полимер вводят в зону пониженного давления, где продолжают нагревание при 200—280° и давл. 50 *мм* рт. ст. в течение $\leqslant$60 мин. для удаления летучих компонентов и охлаждения сополимера, в котором остается $\leqslant 1\%$ летучих в-в, растворимых в CH_3OH. Полимеризация может проводиться в аппарате, снабженном пропеллерной мешалкой, или контейнере из листового металла, погруженном в нагретую баню. Твердый полимер выгружают из контейнера, измельчают и вакуумируют в отдельной камере. Полимер можно выгружать из вакуумной камеры выдавливанием через насадку, как это описано в англ. пат. 672667. Нагретый полимер можно также вводить под давлением в верхнюю часть вакуумной камеры и выдавливать в нижнюю часть камеры в виде лент, волокон или полос, что облегчает удаление летучих в-в. Подходящая форма аппарата описана в пат. США 2146532. Процесс полимеризации инициируется перекисью бензоила, лауроила, гидроперекисью *трет*-бутила или *трет*-бутилпербензоатом. Б. Киселев

24789 П. Твердые композиции из полимеров (Solid polymer compositions) [Mathieson Chemical Corp.]. Англ. пат. 719756, 8.12.54

Композиция состоит из смеси полистирола или его производных (α-метилстирола, винилтолуола, 2,5-дихлорстирола или смеси изомеров дихлорстирола) с гексахлорциклогексаном (I) в качестве разбавителя. Кол-во вводимых изомеров I может быть в пределах от 1% до максим. возможного кол-ва, совмещающегося с полимером. Композиция может быть приготовлена вальцеванием при 165—185°, введением I в р-р полимера в нейтр. р-рителе (бзл.) или полимеризацией смеси мономера и I в присутствии перекиси бензоила при нагревании. Пленки и формованные изделия из этих композиций огнестойки и затухают при горении.

Б. Киселев

24790 П. Получение водных дисперсий поливинилхлорида. Бернс (Preparation of aqueous dispersions of vinyl chloride polymers. Burns Edward R.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 510139, 15.02.55

Для получения водн. дисперсий поливинилхлорида, не содержащего в своем составе ОН-групп, последний смешивают с полимером винилхлорида, имеющим в составе молекулы ОН-группы, добавляют пластификатор и гидрофильный колл. диспергатор и вводят при тщательном перемешивании воду до тех пор, пока не произойдет инверсия фаз. Таким способом диспергируют, напр., сополимеры винилхлорида с винилацетатом. А. Жданов

24791 П. Пластические массы из поливинилхлорида. Гамрат, Крейвер (Plastische Massen aus Polyvinylchlorid. Gamrath Harry R., Craver John Kenneth) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. ФРГ 941693, 19.04.56

Пластическая масса содержит поливинилхлорид (или сополимер с преимущественным содержанием винилхлорида) и пластификатор ф-лы ROP(O)(OR')$_2$,

где R — алкил с 6—12 атомами C и R′ — фенил или крезил. Кол-во пластификатора в пластич. массе составляет 5—60% (лучше 20—60%). В качестве пластификаторов используют октил-, изооктил-, 2-этилгексил-, *н*-децил-, лаурил- или нонилдифенилфосфат, а также октил-, изооктил- 2-этилгексил- и 2-метиламилдикрезилфосфат. Получаемые композиции имеют морозостойкость от —27° до —44°. А. Жданов

24792 П. Способ получения пластических масс из маслянистых веществ. Бер (Verfahren zur Herstellung von Plastischen Massen aus öligen Stoffen. Bahr Hans) [Badische Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 922792, 9.12.54 [Rubber Abstrs., 1955, **33**, № 11, 479 (англ.)]

Материал, состоящий в основном из производных циклич. соединений (нафтенов), смешивают с продуктами полимеризации хлорированных ненасыщ. алифатич. углеводородов (винилхлорида или винилиденхлорида) при нагревании до т-ры ⩽ 150° (лучше при 80—150°). Получаемый продукт может быть использован как заменитель каучука, который при необходимости можно вулканизовать обычными методами. Ю. Васильев

24793 П. Сушка гранул поливинилацетата азеотропной перегонкой (Drying granular particles of polyvinyl acetate azeotropic distillation) [Shawinigan Chemicals, Ltd]. Англ. пат. 731871, 15.06.55

Для удаления влаги из гранул поливинилацетата последние суспензируют в нерастворяющей полимер и не смешивающейся с водой жидкости, в которой растворено небольшое кол-во (0,2—0,5 вес. % от гранул) детергента, препятствующего слипанию гранул, и кипятят смесь, отгоняя жидкую фазу. Отогнанную воду отделяют от дистиллата, который вновь возвращают в процесс. В качестве органич. жидкости используют фракции нефти с т. кип. < 150°, а в качестве детергентов — алкилсульфонаты, замещ. оксазолины и продукты конденсации глицерина с высшими жирными к-тами. Целесообразно предварительно выдержать гранулы в течение нескольких минут в водн. р-ре диспергатора (продукты конденсации ароматич. сульфокислот с CH_2O) и нейтрализовать для превращения к-т в соли. Напр., к свежеприготовленной дисперсии поливинилацетата добавляют небольшое кол-во полимерной Na-соли алкилнафталинсульфокислоты и через 10 мин. центрифугируют дисперсию. 68 *кг* гранул, содержащих 18% воды, смешивают с 158 *кг* фракции нефти с т. кип. 90°, в которой содержится 158 *г* алкилсульфонатов и обрабатывают по описанному выше способу в течение 4 час. Обработанные гранулы содержат 3% влаги. А. Жданов

24794 П. Способ получения полимеров с четвертичными аммонийными группами. Шустер, Гем (Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten mit quaternären Ammoniumgruppen. Schuster Curt, Gehm Robert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 941999, 26.04.56

Способ состоит в том, что N-винилимидазол или смесь его с другими полимеризующимися соединениями полимеризуют в р-ре и полученный полимер превращают в четвертичные аммонийные производные обычными способами. Смесь 86 ч. диэтилового эфира малеиновой к-ты, 47 ч. N-винилимидазола и 300 ч. анизола нагревают в присутствии 1 ч. перекиси бензоила в течение 24 час. при 80—90°. В полученный р-р полимера вводят при 80° 63 ч. бензилхлорида и выдерживают еще 3,5 часа. К концу р-ции осаждается вязкое коричневое масло (92 ч.), растворимое в воде и связывающее кислые в-ва в водн. р-рах. А. Жданов

24795 П. Способ получения нерастворимых в воде азотсодержащих полимеров. Мейнель (Verfahren zur Herstellung von Wasserunlöslichen, stickstoffhaltigen Polymerisaten. Meinel Karl) [Wacker — Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 940734, 22.03.56

Полиакриламид или его сополимеры с акрилонитрилом (также после предварительного набухания) нагревают с ангидридами карбоновых к-т при т-ре, близкой к т-ре кипения ангидридов. Обработанные продукты после отделения ангидрида можно дополнительно нагревать при 150—200°, а также обрабатывать альдегидами. Полиакриламид растворяют в воде и осаждают метанолом или ацетоном. Набухший влажный осадок нагревают 15—20 мин. в кипящем $(CH_3CO)_2O$, промывают, высушивают и нагревают еще несколько минут при 170°. Получаемый продукт нерастворим в воде. А. Жданов

24796 П. Способ получения сополимеров. Фольмерт, Хальбгевакс (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten. Vollmert Bruno, Halbgewachs Eligius) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 942297, 3.05.56

Для получения указанных продуктов полимеризуют смесь ненасыщ. полиэфирной смолы (**I**), N-винилкарбазола (**II**) и сополимеризующегося со смолой ненасыщ. соединения. Вместо **I** в сополимеризацию можно вводить эластичный продукт взаимодействия **I** с небольшим кол-вом диизоцианатов: в качестве мономеров можно использовать смесь 10—80% **II**, 20—80% акрилонитрила и 1—50% стирола или акриловых эфиров. Смеси можно полимеризовать в формах. Напр., 300 ч. смолы из 4 молей этиленгликоля, 3 молей малеинового ангидрида и 1 моля адипиновой к-ты растворяют в 700 ч. смеси (в %): 40 **II**, 50 акрилонитрила и 10 стирола, добавляют 1% перекиси циклогексанола и 0,05 нафтената Co и полимеризуют 12 час. в атмосфере N_2 в стеклянной трубке. После извлечения образца его нагревают еще 12 час. при 100°. Получается прозрачная желтоватая смола с ударной вязкостью 30 *кГсм/см²* и теплостойкостью 135° по Вика. А. Жданов

24797 П. Способ получения смешанных полимеров. Бир, Лоренц (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten. Bier Gerhard, Lorentz Guido) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meißter Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 942352, 17.05.56

Способ получения сополимеров винильных соединений и α,β-дикарбоновых к-т отличается тем, что сложные виниловые эфиры (также смеси винилацетата с винилхлоридом с преобладающим содержанием последнего) полимеризуют в водн. эмульсии или в органич. среде в присутствии 0,1—10% (лучше 0,1—3%) фумаровой к-ты, также с использованием окислительно-восстановительных инициирующих систем. В автоклав помещают смесь (в вес. ч.) 800 этилацетата, 120 винилацетата, 12 перекиси бензоила, 12 фумаровой к-ты и 1020 винилхлорида. Смесь полимеризуют 15 час. при 60°. Относительная вязкость полученного полимера составляет 1,5 для 1%-ного р-ра в этилацетате. А. Жданов

24798 П. Гетерополимеризация двуокиси серы и ненасыщенного органического соединения в присутствии полифосфата железа. Крауч, Хау (Heteropolymerization of sulfur dioxide and an unsaturated organic compound in the presence of an iron polyphosphate. Crouch Willie W., Howe John F.) [Phillips Petroleum Co.]. Канад. пат. 514619, 12.07.55

Способ получения высокомолекулярного гетерополимера двуокиси серы и ненасыщ. органич. соединения, содержащего примесь другого ненасыщ. соединения, задерживающего р-цию гетерополимеризации (напр., 1-бутилен с примесью изобутилена), состоит в том, что полимеризацию проводят в водн. эмульсии в присутствии катализатора — соединения, образую-

щего ионы Fe^{3+} и полифосфатные ионы в кол-ве, эквивалентном 0,1—2% полифосфата Fe от веса взятых реагентов. Т-ра полимеризации превышает предельную т-ру р-ции между SO_2 и изобутиленом.

Ю. Васильев

24799 П. Галогенсодержащие полиэпоксисоединения и их получение. Зек (Halogen containing polyether polyepoxides and preparation. Zech John D.) [Devoe & Raynolds Co., Inc.]. Канад. пат. 514831, 19.07.55

Полиэпоксисоединения (простые глицидные эфиры многоатомных спиртов) получают р-цией в безводн. среде хлоргидринов многоатомных полиспиртов (напр., хлоргидринов полиглицерина) с алюминатом, силикатом или цинкатом щел. металла. Образующиеся полиэпоксисоединения содержат галоид и имеют общую ф-лу $R[OCH_2\overline{CHCH_2O}]x[OCH_2CH(CH_2X)OCH_2\overline{CHCH_2O}]z$, где $x \geqslant 1$, z — число меньшее или большее 1, причем $2 \leqslant z+x \leqslant 6$, X — атом галоида и R — остаток многоатомного спирта, содержащего 2—6 OH-групп; из общего кол-ва OH-групп многоатомного спирта по крайней мере 2 замещены указанными выше остатками, а остальные находятся в неизмененном состоянии.

А. Жданов

24800 П. Способ отверждения смол из этиленоксидных производных. Кастан (Verfahren zum Härten von Kunstharzen aus Äthylenoxydderivaten. Castan Pierre) [Gebr. de Trey A.-G.]. Пат. ФРГ 943195, 17.05.56

Способ состоит в том, что смолу, являющуюся производным двуатомного фенола и содержащую в молекуле $\geqslant 2$ этиленоксидных групп, нагревают с каталитич. кол-вом в-ва основного характера. 110 *г* резорцина растворяют в 20%-ном р-ре NaOH (2 моля), нагревают до 75°, вводят по каплям (30 мин.) 188 *г* эпихлоргидрина, перемешивают 1 час, охлаждают и отмывают от Cl. Полученную смолу обезвоживают нагреванием, добавляют к расплаву 5 *г* пиперидина и охлаждают. Смола растворяется в бзл. и плавится при $\sim$65°. После нагревания при 100° (1,5 часа) смола переходит в неплавкое нерастворимое состояние.

А. Жданов

24801 П. Применение твердых или жидких отверждаемых полимеров окиси этилена при получении непроницаемой для жидкостей обкладки кабеля из металлических лент, особенно из алюминия или его сплава. Кабель с обкладкой из металлических лент и способ получения подобных обкладок и соединительных муфт. Райдт (Verwendung von festen oder flüssigen härtbaren Polymerisaten des Aethylenoxyds bei der Herstellung eines flüssigkeitsdichten Kabelmetallmantels aus Metallbändern oder-folien, insbesondere aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung. Kabel mit einem aus solchen Metallbändern oder-folien hergestellten Mantel. Verfahren zur Herstellung von derartigen Kabelmäntein and Muffenverbindungen. Raydt Ulrich) [Osnabrücker Kupfer- und Drahtwerk]. Пат. ФРГ 915239, 19.07.54 [Chem Zbl., 1955, **126**, № 14, 3220 (нем.)]

В качестве связующего в-ва для навиваемых на кабель металлич. лент из алюминия или его сплавов применяют твердые или жидкие, отверждающиеся при низких т-рах полимеры окиси этилена или ее производных.

М. Альбам

24802 П. Способ поликонденсации дигликолевого эфира терефталевой кислоты в расплаве. Хейзенберг, Вацль (Verfahren zur Polykondensation von Terephthalsäurediglycolestern im Schmelzluß. Heisenberg Erwin, Watzl Anton) [Vereinigte Glanzstoff Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 943975, 7.06.56

Способ состоит в том, что через расплав при 170—250° пропускают (при непрерывном процессе — противотоком) пары парафиновых, ароматич. или гидроароматич. углеводородов, не содержащих функциональных групп. Напр., 20 *г* диметилтерефталата переэтерифицируют гликолем по обычному способу, отгоняют избыток гликоля и нагревают до 270°. Через расплав пропускают в течение 6 час. пары декагидронафталина с т-рой 190° и со скоростью 12 *л/час*. Полученный полимер имеет т. пл. 249° и K_w (в 1%-ном р-ре в *м*-крезоле) 48—49.

А. Жданов

24803 П. Изделия. Либен, Литл (Artificial articles. Leben Leslie, Little Andre H.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 518527, 15.11.55

Способ обработки пленок или волокна, изготовленных из эфиров терефталевой к-ты и гликоля ф-лы $HO(CH_2)_n OH$ (n — целое число > 1, но $\leqslant 10$), состоит в том, что изделия, нагретые до т-ры $> 60°$, но ниже т-ры плавления полимера растягивают в продольном или поперечном направлении. Вытянутые изделия для снижения возможной усадки нагревают до т-ры, превышающей т-ру, при которой проводилась вытяжка. Изделия при этом находятся под напряжением, которое ограничивает или полностью исключает возможность изменения размеров изделия. Так обрабатывают, напр., пленки и волокно из полиэтилентерефталата.

А. Жданов

24804 П. Способ получения смолообразных продуктов конденсации. Хульцш (Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten. Hultzsch Kurt) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 945291, 12.07.56

Способ получения смолообразных продуктов конденсации отличается тем, что фенолуглеводородные смолы (I), (полученные каталитич. р-цией присоединения фенолов к ненасыщ. циклич. углеводородам или по р-ции Фриделя-Крафтса из фенолов и галогензамещ. ненасыщ. циклич. углеводородов), которые еще содержат реакционноспособные двойные связи наряду с фенольными OH-группами или фенольноэфирными связями, вступают в р-цию конденсации в присутствии незначительных кол-в кислых конденсирующих средств с кислородсодержащими продуктами конденсации формальдегида с ксилолом или другими ароматич. или ненасыщ. циклич. углеводородами или простыми или сложными эфирами фенолов в кислой среде. Примененные для получения I к-ты или катализаторы типа Фриделя-Крафтса можно не отделять от I, а использовать в последующей р-ции конденсации. В качестве катализаторов могут быть применены летучие соединения, напр. HF, BF_3 или их комплексные соединения, отделение которых от конечных продуктов по окончании р-ции может быть осуществлено путем отгонки наряду с другими летучими соединениями под вакуумом, в токе инертного газа или водяного пара. Напр., к нагретой до 60° смеси 80 *г* фенола и 200 *г* идена добавляют малыми порциями 1 *г* комплекса BF_3 и уксусной к-ты, сдерживая экзотермич. р-цию наружным охлаждением. По окончании р-ции постепенно нагревают до 150° и добавляют 50 *г* ксилолформальдегидной смолы. При дальнейшем повышении т-ры с сильным вспениванием отгоняются вода и другие летучие. Отгонку продолжают до достижения желаемой степени конденсации. Напр., при конечной т-ре 260° остается 305 *г* коричневой смолы с т. размягч. 65°, хорошо растворимой в льняном масле. В других примерах указывается применение в качестве одного из компонентов р-ции смол из крезола и дипентена или из фенола и продукта присоединения HCl к скипидару. В последнем случае примененный в качестве катализатора при получении I $ZnCl_2$ отмывают и для конденсации с ксилолформальдегидной смолой добавляют немного *n*-толуолсульфохлорида. Получаемые по описанному способу смолы мо-

гут быть использованы в качестве добавок к масляным лакам. В. Пахомов

24805 П. Способ получения смолообразных продуктов конденсации. Вег лер (Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten. Wegler Richard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 918835, 7.10.54 [Chem. Zbl., 1956, 126, № 14, 3265—3266 (нем.)]

Способ отличается тем, что продукты конденсации CH_2O и простых алкилариловых или диариловых эфиров, не содержащих OH-групп, но имеющих кроме эфирного кислорода еще один атом O, обрабатывают при т-ре > 160° кислородсодержащими ароматич. соединениями, способными реагировать с CH_2O, напр. фенолами, продуктами их замещения или их простыми эфирами, а также спиртами, карбоновыми к-тами или амидами сульфоновых к-т. Вместо указанных продуктов конденсации CH_2O с простыми эфирами можно применять кислородсодержащие продукты совместной конденсации CH_2O со смесью указанных выше простых эфиров и других (напр., незамещ. или алкилированных) ароматич. углеводородов. Вместо кислородсодержащих ароматич. соединений, способных реагировать с CH_2O, можно применять продукты конденсации эфиров с CH_2O. Напр., 15 ч. смолы из анизола и CH_2O (с содержанием 18,33% кислорода и 0,1% OH-групп) нагревают в присутствии 0,4% *п*-толуолсульфохлорида в течение 30—40 мин., при 200—225°. Продукт р-ции постепенно затвердевает и через 3—4 часа представляет собой нерастворимую смолу. М. Альбам

24806 П. Способ получения смешанных продуктов конденсации. Вег лер, Байер, Кюртен (Verfahren zur Herstellung von harzartigen Mischkondensationsprodukten. Wegler Richard, Bayer Otto, Cürten Theodor) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 942595, 3.05.56

Способ состоит в том, что реагирующие с CH_2O кислородсодержащие ароматич. соединения обрабатывают в расплаве при т-ре > 90° в кислой среде продуктами конденсации ксилола и CH_2O, полученными обработкой ксилола избытком CH_2O в кислой среде и содержащими ⩾8% кислорода. Р-цию проводят также в присутствии небольшого кол-ва (< 0,7% от реакционной массы) сильной к-ты или аналогично реагирующих в-в. Напр., 150 *г* ксилолформальдегидной смолы, содержащей 10,7% кислорода, нагревают при 180° в смеси с 30 *г* *п*-изододецилфенола и 0,3 *г* *п*-толуолсульфохлорида до тех пор, пока не отгонится 4 *мл* воды. Образуется вязкая смола, хорошо растворимая в бензине. В качестве кислородсодержащих ароматич. соединений в примерах указаны: салициловая к-та, 1-окси-4-*трет*-бутилфенол-2-карбоновая к-та, фенол и 4-*трет*-бутилфенол. А. Жданов

24807 П. Способ получения отверждающихся продуктов конденсации. Д'Алельо (Verfahren zur Herstellung harzartiger hartbarer Kondensationsprodukte. O'Alelio Gaetano Francis) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ФРГ 942351, 942596, 3.05.56

Способ получения смол из мочевины или подобных соединений и CH_2O или выделяющих его в-в отличается тем, что р-цию смолообразования проводят в присутствии галогенированных нитрилов, взятых в кол-ве ⩽0,25 моля на 1 моль мочевины. По пат. 942351 вместо галогенированных нитрилов в реакционную смесь вводят в кол-ве ⩽0,25 моля (на 1 моль мочевины) галогенированные альдегиды, напр. хлоральгидрат, β-ди- или трихлорпропионовый альдегид. Напр., смесь (в ч.): 60 мочевины, 7,6 водн. (28%-ного) NH_3, 161 водн. (37,1%-ного) CH_2O, 0,06 NaOH, растворенного в 15 ч. воды, и 0,1 хлорацетонитрила кипятят 20 мин. Полученным сиропом пропитывают измельченную целлюлозу, добавляют стеарат Zn, высушивают массу при 50° в течение 5,5 час., измельчают и прессуют при 145°. Получаемые изделия быстро отверждаются в форме, не имеют пузырей и не изменяют окраски при прессовании. А. Жданов

24808 П. Способ получения термореактивных смол. (Fremgangsmåde til fremstilling of termohaerdnende harpikser) [British Industrial Plastics Ltd]. Дат. пат. 79384, 13.06.55

Способ получения термореактивных смол конденсацией при нагревании формальдегида с мочевиной, тиомочевиной, полимерами цианамида или их смесями или конденсацией метилольных производных перечисленных в-в отличается тем, что конденсацию ведут в отсутствие воды и в присутствии моноэфира многоатомного спирта, содержащего ⩾3 спиртовых OH-групп и группы CH_2OR, где R — ароматич., жирноароматич. или жирный радикал, имеющий ⩾4 атомов C; общее содержание моноэфира не должно превышать 1/3 моля на 1 моль формальдегида или на 1 *экв* метилольных групп, взятых для конденсации. Многоатомный спирт может быть глицерином, а моноэфир моно-*н*-бутиловым, монофениловым, монокрезиловым или монобензиловым эфиром глицерина или смесью двух или нескольких перечисленных эфиров. Конденсация может быть осуществлена сплавлением компонентов также в присутствии наполнителя. Напр., к смеси 40 ч. диметилолмочевины, 10 ч. тиомочевины и 5 ч. монобензилового эфира глицерина добавляют 40 ч. сухой древесной муки с размером частиц 150—200 меш, 4 ч. литопона и 1 ч. стеарата Zn и вальцуют при 110° до образования однородной пластич. массы, после чего снимают с вальцев, охлаждают и гранулируют, получая прессматериал с низким содержанием летучих и хорошей текучестью. Прессизделия из него обладают хорошей водостойкостью и мало деформируются в процессе старения. В других примерах описано получение аналогичным способом смол для клеев и лаков. В. Пахомов

24809 П. Меламинформальдегидная смола. Уонсидлер, Томас (Melamine-formaldehyd resin. Wohnsiedler Henry P., Thomas Walter M.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 519136, 6.12.55

Для изготовления пресскомпозиций, пригодных для произ-ва прозрачных пластиков, 1 моль меламина и 1—6 молей CH_2O конденсируют в слабощел. среде до получения слегка гидрофобного продукта, отделяют воду, устанавливают pH 8—11 (или 9—10) и продолжают конденсацию в интервале 30 мин. при 130° или 24 часа при 100° до получения материала с необходимой пластичностью, не требующего предварительного подогрева при формовании. А. Жданов

24810 П. Получение продуктов конденсации эфиров карбаминовой кислоты и альдегидов. Кёлер (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Carbamidsäureestern und Aldehyden. Köhler Franz) [Deutsche Gold- und Silber — Schiedeanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 932698, 8.09.55

Продукты конденсации получают из моно-, ди- или поликарбаминовых эфиров или их функциональных производных и акролеина или α-замещ. акролеинов и амидов сульфокислот, также замещ. у атома N или в ядре. Р-цию проводят при нагревании в присутствии нейтр., щел. или кислых катализаторов, причем кислые катализаторы берутся в кол-вах, превышающих требуемые для катализа (напр., в молекулярном соотношении). Процесс ведут сначала в нейтр. или щел. среде и затем в кислой, непрерывно или по стадиям. Продукты применяют в качестве пластифи-

каторов, клеев и прессматериалов. Напр., 22,2 ч. оксиэтилового эфира карбаминовой к-ты и 4,25 ч. *п*-толуолсульфамида обрабатывают 2 ч. 85%-ной H_3PO_4 и 16 ч. акролеина при 40—100° (лучше 50—60°). Через 30—40 мин. получают прозрачную оранжевую высоковязкую смолу, твердеющую через несколько часов при ~20° и хорошо склеивающую стекло.

Ю. Васильев

24811 П. Способ получения смол при совместной конденсации сульфамидов и формальдегида. Веглер, Кюртен (Verfahren zur Herstellung von Harzartigen Sulfonamid-Formaldehyd-Mischkondensationsprodukten. Wegler Richard, Cürten Theodor) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 914433, 1.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 3020 (нем.)]

Способ отличается тем, что проводят совместную конденсацию алкилированных ароматич. углеводородов, арил- или алкилсульфамидов и CH_2O. Можно сначала конденсировать углеводороды с избытком CH_2O, а затем обработать образовавшиеся промежуточные продукты сульфамидами. В качестве исходных в-в применяют, напр. ксилол, толуол, α-изопропилнафталин, бензолсульфамид, *п*-толуолсульфамид, бензолсульфобутиламид и амид циклогексилсульфоновой к-ты. Полученные смолы сочетаются с эфирами целлюлозы.

М. Альбам

24812 П. Способ получения полиамидов (Verfahren zur Herstellung von Polyamiden). VEB Film- und Chemiefaserwerk Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 5007, 23.09.54

Способ состоит в том, что диамины, содержащие ⩾1 атома Н при каждом атоме N, конденсируют с дикарбоновыми к-тами (взятыми в эквимолекулярном кол-ве или при небольшом избытке одного из компонентов р-ции) в присутствии 0,1—5 мол.% (от диамина) одноосновных органич. к-т или монофункциональных N-содержащих оснований, в частности, в присутствии солей диамина и монокарбоновой к-ты или солей моноамина и моно- или дикарбоновой к-ты. Можно также обрабатывать готовые полиамиды в соответствующих условиях небольшими кол-вами монофункциональных соединений, образующих амиды. Образующиеся полиамиды отличаются стабильной вязкостью при длительном пребывании в расплавленном состоянии, что позволяет получать однородные по качеству волокно и пленки. Напр., 1 моль пентаметилендиамина и 1 моль себациновой к-ты смешивают с 300 ч. ксиленола (т. кип. 218—220°) в сосуде, снабженном вискозиметром для измерения вязкости, и нагревают смесь 3,5 часа в токе N_2 парами кипящего нафталина (т. кип. 218°); вязкость полимера после нагревания составляет 2,6 *пуаз*. Массу затем охлаждают, добавляют 0,02 моля лауриновой к-ты и вновь нагревают при 218°. После 2 час. нагревания вязкость полимера составляет 3,5 *пуаз* и остается стабильной после 5 час. нагревания. Теплый продукт р-ции осаждают большим кол-вом спирта, тонкий порошок полимера отфильтровывают, промывают горячим спиртом и высушивают. При 218° полимер имеет вязкость 240 *пуаз*, которая, после 3 час. нагревания при 218°, повышается весьма незначительно.

Я. Кантор

24813 П. Способ снижения содержания низкомолекулярных фракций в полиамидных расплавах. Биндер (Verfahren zur Herabsetzung des Gehalts von Polyamidschmelzen an niedrigmolekularen Anteilen. Binder Hans) [Rottweiler Kunstseidefabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 944892, 28.06.56

Способ отличается тем, что расплавы подвергают действию постоянного электрич. тока с применением диафрагмы; указанная обработка может быть произведена непосредственно в прядильной машине в процессе прохождения расплава к фильере. Содержание низкомолекулярных фракций в анодном пространстве ниже, чем в катодном, а в последнем ниже, чем в таком же полиамидном расплаве, выдержанном столько же времени при той же т-ре, но без пропускания тока. Напр., в Al-трубку, служащую одновременно катодом и резервуаром для полиамидного расплава, помещают пористую фарфоровую гильзу с угольным анодом. При 255° и напряжении 110—190 *в* сила тока сначала возрастает в течение 24 час. от 6—8 до 12—20 *ма*, а затем постепенно падает до первоначального значения. Содержание растворимых в воде низкомолекулярных фракций через 15, 96 и 101 час. равно соответственно: в анодном пространстве 2,8; 7,7; 6,5%; в катодном пространстве 5,6; 9,4; 8,2%; в контрольном опыте 6,6; 10,8; 11%. Вязкость 1%-ного р-ра полиамида в H_2SO_4 (в сек.) составляла соответственно: в анодном пространстве 593, 472, 462; в катодном пространстве 545, 377, 382; в контрольном опыте 477, 377, 377.

В. Пахомов

24814 П. Способ получения пластических масс. Кур (Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen. Kuhr Eugen) [Dynamit A.-G. vormals Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 935026, 10.11.55

Пластические массы получают р-цией между высокомолекулярными соединениями с реакционноспособными атомами Н (полиэфиры, имеющие свободные OH- или COOH-группы, полиамиды, полиуретаны, смешанные продукты конденсации полиэфиров и полиамидов, целлюлоза и ее производные) и разлагающимися при повышенной т-ре продуктами взаимодействия полифункциональных изоцианатов и соединений, которые могут быть пластификаторами в конечном продукте, как напр. фенолы, их производные, или в-ва, имеющие при атоме N по крайней мере один свободный атом Н, напр. эфиры салициловой или *п*-оксибензойной к-ты, дибензилфенол или метиламид бензолсульфоновой к-ты. Напр., 100 *г* полиэфира из адипиновой к-ты и триметилолпропана с кислотным числом 1,2 смешивают с 65 *г* продукта р-ции 1 моля *п*-оксибензойного эфира (из *п*-оксибензойной к-ты и технич. смеси спиртов с 2—10 атомами С) и 1 моля 2,4-толуилендиизоцианата. Пастообразная смесь при ~20° остается в неизмененном виде в течение ~3 дней, но при 120° превращается через 2 часа в светлую пластичную смолу.

Ю. Васильев

24815 П. Способ ускорения реакции полифункциональных изоцианатов или подобных реагирующих веществ с соединениями, содержащими множество окси-или карбоксигрупп. Кур (Verfahren zur Beschleunigung der Umsetzung von polyfunktionellen isocyanaten oder ähnlich wirkenden Stoffen mit polyoxy- oder polycarbozylgruppen haltigen Verbindungen. Kuhr Eugen). [Dynamit-A.-G. vormals Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 919072, 10.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 13, 3020 (нем.)]

В реакционную смесь прибавляют небольшие кол-ва третичных алифатич. аминов или фосфинов, напр. триэтиламина, диэтилбензиламина, N-гексилпиперидина, триэтилфосфина или триизобутилфосфина. Способ особенно применим при получении отверждаемых на холоду смоляных композиций.

М. Альбам

24816 П. Способ получения эластичных искусственных смол. Кур (Verfahren zur Herstellung von elastischen Kunststoffen. Kuhr Eugen) [Dynamit A.-G. vormals Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 919071, 11.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 3022 (нем.)]

Эластичные искусств. смолы получают при р-ции сложных полиэфиров и полиизоцианатов в присутствии небольших кол-в растворимых в органич. р-рителях или коллоидно-растворимых соединений Fe, которые могут быть введены при получении полиэфиров. Напр., полиэфир из адипиновой к-ты и глико-

ля обрабатывают n,n'-ди-n-ксилилметандиизоцианатом в присутствии производного Fe и ацетоуксусного эфира (растворенного в бзл.). Образуется каучукоподобная смола. М. Альбам

24817 П. Новые кремнийорганические смолы и их получение (Nouvelles résines organosiliciques et leurs préparations) [Soc. des Usines Chimiques Rhône — Poulenc]. Франц. пат. 1081726, 22.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1213 (франц.)]

Для получения смол гидролизуют с одновременной конденсацией продуктов гидролиза в-ва ф-лы $(CH_3)_m Si_n X_p$, где X — гидролизуемая группа (напр., атом галоида — Cl или Br), n — целое число > 1, m и p — целые числа, связанные соотношением $m + p = 2n + r$ (значение r не указано). А. Жданов

24818 П. Метилсилоксановые каучуки и эластомеры. Крибл, Эллиотт (Methyl siloxane gums and elastomers. Krieble Robert H., Elliott John R.) [Canadian General Electric Co., Ltd]. Канад. пат. 512471, 3.05.55

Метилполисилоксановый эластомер состоит из наполнителя и прочного эластичного отверждаемого метилполисилоксана (I), содержащего в среднем 1,98—2,0 (лучше 1,995—2,0) CH_3 групп на 1 атом Si. I получают конденсацией жидкого диметилсилоксанового полимера, содержащего 0,4—5,0 мол.% сополимеризованного монометилсилоксана и сополимеризованный триметилсилоксан, причем кол-во триметилзамещ. атомов Si эквивалентно 40—95% кол-ва монометилзамещ. атомов Si. Напр., I получают гидролизом смеси силанов CH_3SiX_3, $(CH_3)_2SiX_2(CH_3)_3SiX$ (X — гидролизуемая группа, напр. галоген или алкоксил) в вышеуказанных соотношениях и нагреванием продукта гидролиза с $FeCl_3$ для превращения его в прочный эластичный материал. В. Пахомов

24819 П. Способ полимеризации жидких кремнийорганических соединений. Хольцапфель (Verfahren zum Polymerisieren flüssiger organischer Siliciumverbindungen. Holzapfel Luise) [Kaiser-Wilhelm Ges. Förderung der Wissenschaften]. Пат. ФРГ 943146, 17.05.56

Способ состоит в том, что жидкое кремнийорганич. соединение обрабатывают при нагревании горячим током O_2 или воздуха. Нагретый ток газа можно пропускать над поверхностью полимеризующегося в-ва (напр., над поверхностью пленки) или же сначала обработать мономер холодным воздухом или O_2 в присутствии гидролизующей среды (спирта или воды) и затем нагретым газом. Смесь 50 *г* тетраэтоксисилана, 25 *мл* спирта и 3 *мл* воды продувают сначала холодным, а затем нагретым O_2; вязкость продукта быстро возрастает. Процесс останавливают по достижении желаемой степени полимеризации. А. Жданов

24820 П. Получение продуктов конденсации и полимеризации. Вильфанг (Verfahren zur Herstellung von Kendensations- und bzw. oder Polymerisationsprodukten. Willfang Georg B.). Пат. ФРГ 932701, 8.09.55

Продукты конденсации и полимеризации органич. соединений с двойными связями у атомов С и (или) гетероатомов (CH_2O, ацетон, фурфурол, диацетил, бензальдегид, цитраль, акриловая к-та, кротоновая к-та, ее производные и соли, бутадиен, полиены) получают с применением азотсодержащих катализаторов — аммонийных, щел. или щел.-зем. солей, также в смеси с аминокислотами или продуктами гидролиза в-в, содержащих амины или аминокислоты. Р-цию проводят в водн. среде, имеющей избыток щелочи при pH $\geqslant 6$ (лучше 7—9) и т-ре 25—40°. В реакционную смесь вводят окислитель или в-во, способное выделять активный кислород (перекись бензоила, производные хлорамина, гипохлорита, H_2O_2). Восстановители, особенно с SH-группой, должны отсутствовать. Водн. р-р ацетальдегида вводят по каплям при перемешивании и слабом нагревании в 20%-ный водн. NH_4OH, нейтрализованный на одну треть 20%-ной соляной, хлоруксусной или другой сильной к-той. Получается желто-красная смесь высших полиенов, в которую для начала дальнейшей р-ции вводят 0,1% р-ра H_2O_2 с конц-ией 3% и вновь добавляют ее при замедлении процесса. Полимеры извлекают CH_3OH и петр. эфиром, причем р-р в петр. эфире содержит полиены, а метанольная вытяжка дает положительную р-цию Молиша на углеводы. Ю. Васильев

24821 П. Получение формованных плоских изделий, пленок и трубок из нитроцеллюлозы. Хартман, Ланге (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, Flachengebilden, Folien oder Schläuchen aus Nitrocellulose. Hartmann Fritz, Lange Gustav M.) [Wasag-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 934724, 3.11.55

Указанные изделия получают из конц. эмульсий нитроцеллюлозы, также в смеси с другими эмульсиями (напр., СК) и (или) наполнителями и пигментами, формованием и коагуляцией, предпочтительно при нагревании. В смесь 16 *кг* эмульсии нитроцеллюлозы (содержащей 8 *кг* сухого в-ва) и 4,2 *кг* пластификатора вливают при перемешивании эмульсию поливинилацетата или СК, содержащую 2 *кг* сухого в-ва и при необходимости (в случае коагуляции при нагревании) 20—30% бутилгликоля. В качестве наполнителя вводят 5 *кг* целлюлозного волокна, пробковой или древесной муки. Коагуляцию проводят в форме под давлением при нагревании. Материал применяют, как заменитель пробковых листов и в обувной пром-сти. Ю. Васильев

24822 П. Поливиниловые смолы, пластифицированные цианэфирами. Флойд (Polyvinyl resins plasticized with cyano esters. Floyd Don E.), General Mills, Inc]. Канад. пат. 506794, 26.10.54

Композиция из поливиниловой смолы (поливинилхлорида или сополимера винилхлорида с винилацетатом или винилиденхлоридом) пластифицирована соединениями ф-лы $R'C(COOR'')(COOR''')CH_2CH_2CN$, где R' — алифатич. углеводородный радикал, содержащий 10—16 атомов С (напр., $C_{12}H_{25}$), а R'' и R''' — алифатич. углеводородные радикалы, содержащие 1—8 атомов С (напр., алкильные группы, имеющие $\leqslant 2$ атомов С). Е. Мордкович

24823 П. Способ получения светостабильных формовочных композиций на основе винилхлоридных смол (Lysstabile vinylklaridhorpiksblandinger til fremstilling af formede produkter, fremgangsmåde til fremstilling af disse blandinger og lysstabilisator til anvendelse deri) [Titan Co. Inc.]. Дат. пат. 79787. 29.08.55

Способ отличается тем, что измельченный фосфит Na или K смешивают со смазкой, напр. рицинолеатом Ba, в соотношении 0,1—3 ч. смазки на 1 ч. фосфита, и полученную смесь вводят в композицию на основе винилхлоридной смолы, так что содержание фосфита щел. металла в конечной смеси составляет 0,5—10%. В случае применения фосфита Na последний должен содержать 20—30% кристаллизационной воды. Напр., 65 ч. сополимера винилхлорида и винилацетата, 35 ч. диоктилфталата, 1,625 ч. рицинолеата Ba и 1,625 ч. фосфита Na предварительно смешивают и затем вальцуют 5 мин. при 121°. Полученный при этом практически вполне прозрачный лист материала толщиной 0,31 *мм* был испытан на везерометре, где подвергался действию излучения общей интенсивностью 0,067 *вт/см²*, состоявшего на 70% из УФ-лучей и на 30% из

видимых лучей света, при расстоянии от источника света 1 *м*. При этом не наблюдалось пожелтения в течение 4500 час. В аналогичных опытах, где фосфит Na был заменен эквивалентным кол-вом $(C_4H_9)_2Sn \cdot (O_2CC_{11}H_{23})_2$, 2-этилгексоата Cd или основного сульфита Pb, пожелтение наступало через 850, 475 и 2000 час., соответственно. Композиция, содержащая основной сульфит Pb к тому же непрозрачна, что ограничивает ее применимость в ряде случаев. Рекомендуется заранее приготовлять смеси фосфитов щел. металлов со смазками (Na-, Ba- или Pb-соли высших жирных к-т, содержащих > 10 атомов С в молекуле), чем облегчается дальнейшее смешение и вальцевание композиций. В. Пахомов

24824 П. Композиция для изготовления моделей. Холер (Impression compositions for use in modelling operations. Holer R.). Англ. пат. 719862, 8.12.54

Композиции, применяемые для ортопедич. целей и для изготовления модельных слепков в зубопротезной технике, состоят из алебастра, альгината K или Na, антифермента и ингибитора отверждения. Отношение неорганич. в-в к сухому альгинату составляет 30—70 : 1. В качестве антифермента применяют формальдегид, а в качестве ингибитора — силикат, лактат или фосфат Na. Напр., композиция содержит (в %) 0,4—0,6, силиката Na, 4—6 порошкообразного альгината, 89—94 воды, 0,04—0,05 душистых в-в и 0,01—0,03 формальдегида. Б. Киселев

24825 П. Способ изготовления зубных протезов из полимеризуемых прессмасс. Ханнеман (Fremgangsmade til fremstilling of tandproteser of polymeriserbare formstoffer. Hannemann Otto). Дат. пат. 79721, 15.08.55

Способ изготовления зубных протезов из полимеризуемых прессмасс с применением смеси порошкообразного полимера и полимеризуемой жидкости, в которой порошкообразный полимер полностью или частично растворим, отличается тем, что из указанных смесей изготовляют прессованием в прессформе заготовки в виде пластин в таких условиях, что полимеризация не происходит или происходит лишь в незначительной степени, придают заготовкам нужную форму, помещая их в кювету со слепком полости рта и прилагая небольшое давление, и отверждают известным способом нагреванием под давлением. В. Пахомов

24826 П. Формы для литья металла и их производство. Генри (Metal casting moulds and their manufacture. Henry D. J.) [General Motors Corp.]. Англ. пат. 717063, 20.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, i729 (англ.)]

Композиция для изготовления тонкостенных форм состоит из смеси двух огнеупорных наполнителей различной степени измельчения (5—15 вес. % тонкой SiO_2 и 85—95% песка) и 4—20 вес. % связующего из термореактивной синтетич. смолы. Композицию формуют в нагретой металлич. форме и отверждают in situ. Я. Кантор

24827 П. Способ формования пустотелых изделий из термореактивных пластических масс и изделия, изготовленные по этому способу (Method of moulding hollow bodies from heat hardenable artificial resin masses and bodies so moulded) [Ciba Ltd]. Англ. пат. 712939, 4.08.54

Термореактивные пластич. массы наносят на внутреннюю стенку вращающейся пустотелой формы, которая нагрета до т-ры отверждения смолы. Для избежания прилипания материала внутренняя поверхность формы покрыта кремнийорганич. смазкой. Массу можно вводить в форму непрерывно или периодически в виде пластичного или порошкообразного материала; она может содержать в качестве наполнителя асбестовую муку, металлич. порошок, асбестовые, стеклянные, синтетич. или природные волокна, ткань, мел, кварцевый песок, карбид кремния, каолин, кварц, и другие наполнители, пигменты и отвердители. Смола и наполнитель могут вводиться поочередно, образуя многослойное изделие. Форму обогревают пламенем, горячим воздухом, паром, жидким металлом, маслом, водой, электрич., ВЧ-токами или ИК-лучами. Окончательное отверждение изделия может осуществляться вне формы, поэтому полученную заготовку можно изгибать. Формованную заготовку при необходимости разрезают вдоль и поперек оси. Ось вращения формы может быть расположена в любом положении. Операцию можно производить на токарном станке. Б. Киселев

24828 П. Производство слоистых изделий с использованием ненасыщенных полиэфирных смол. Бейдер, Паркин (Manufacture of laminated articles using unsaturated polyester resins. Bader E., Parkyn B.). Англ. пат. 706096, 24.03.54

Слоистые листы, корпуса лодок, обтекатели радиолокационных станций, контейнеры, гофрированные листы и другие изделия изготавливают из пористого или волокнистого материала, который укладывают между частями формы или прокладками и пропитывают ненасыщ. полиэфирной смолой. Давление прессования создается вакуумом. Форма для прессования сложных изделий состоит из матрицы и пуансона, на который укладывается волокнистый материал. Вокруг пуансона имеется желоб, куда погружают края матрицы и заливают смолу, которая засасывается благодаря вакууму в зазор между матрицей и пуансоном. Отсос производится через трубу со смотровым стеклом, расположенную в наивысшей точке матрицы. Полимеризацию начинают после достижения смолой уровня смотрового стекла. Матрицу изготавливают из цемента, дерева, гипса, воска, пуансон — из слоистого материала, металла или резины. Наполнителем в изделии может быть хлопковая, шелковая, стеклянная, найлоновая или джутовая ткань, а также стекломаты с ориентированными и неориентированными волокнами. Основа или уток в стеклянной ткани могут быть из металла или бумаги. В качестве связующих применяют диаллилфталат, продукты конденсации малеиновой, фумаровой и итаконовой к-т с гликолями, также с добавкой насыщ. многоосновных (фталевой, или янтарной) к-т, эфиры акриловой или метакриловой к-ты. Полиэфиры могут применяться в смеси с метил- или бутилметакрилатом, стиролом или винилацетатом. Б. Киселев

24829 П. Водоупорный слоистый листовой материал и метод его производства. Мессинг (Waterproof laminated sheet material and method of making such material. Messing B.). Англ. пат. 730052, 18.05.55

Способ произ-ва отличается тем, что два внешних гибких термопластичных слоя и промежуточный слой пористой набивки складывают вместе, причем внешние слои сваривают сквозь промежуточный слой в произвольно выбранных точках, прилагая тепло и давление; набивка в промежутках между точками сварки остается неспрессованной. Термопластичный материал может представлять собой виниловый полимер, полистирол, полиэтилен или ацетилцеллюлозу, а пористая набивка может состоять из хлопка, суррогатной или натуральной шерсти или джута. Внешние листы сваривают действием на них электрич. ВЧ-поля. Для получения многослойного материала можно применить также несколько слоев набивки, расположенных между последовательными слоями термопластичного материала. Напр., термопластичный

материал в форме листа или ткани и промежуточный слой набивки разматывают с запасных катушек, проводят через направляющие валки и далее через нагревательные и прессующие валки. Последние могут иметь любой рисунок, образованный ребрами, доходящими до осей, соединенных с источником электрич. тока, на которых смонтированы валки. Ток проводят таким образом к материалу, сжатому между ребрами; возникающее ВЧ-поле сплавляет термопластичный материал. Внешние кромки листов также могут быть спрессованы и сварены. В. Пахомов

24830 П. Способ получения воздухопроницаемых и твердых прессованных изделий любой формы. Черный, Шмиц (Verfahren zur Herstellung von luftdurchlässigen und festen, beliebig geformten Preßkörpern. Cserny Ludwig, Schmitz Josef) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 916223, 5.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 3021 (нем.)]

Пористую основу органич. и (или) неорганич. происхождения с неправильным строением (волокна в виде войлока, пряжи или сплетенные) пропитывают (обливая или опрыскивая) жидкими или растворенными конденсационными смолами из фенолов и (или) амидов и альдегидов (CH_2O) или исходными в-вами для получения этих смол. При нагревании смесь сначала выделяет летучие, после чего формуется при низких давлениях (желательно $\leqslant 25$ *ат*) в горячем состоянии, причем масса при прессовании должна еще содержать часть р-рителя. Пропитку основы можно производить после загрузки ее в прессформу. М. Альбам

24831 П. Способ и аппаратура для непрерывного нанесения оттиска на пленки, листы или полотна из синтетических термопластичных материалов. Хидеман (Method of and apparatus for continuously impressing foils, webs or sheets of synthetic thermoplastic material. Hiedemann H.). Англ. пат. 719964, 8.12.54

При непрерывном нанесении оттисков на пленки, полотна или листы из синтетич. термопласта пленка с отдающего барабана проходит через пару тянущих валков и попадает в обогревающую камеру, выйдя из которой, проходит через барабаны, наносящие тиснение, и сматывается на приемный вал. Особенность конструкции состоит в том, что пленка, перемещаясь снизу вверх от тянущих валков к барабанам, производящим тиснение, проходит через обогревающую камеру в вертикальном положении, и свободно без напряжений, подвешена на барабанах. Обогрев пленки осуществляется радиационным способом с помощью ламп и рефлекторов. Интенсивность обогрева регулируется перемещением обогревающих элементов в горизонтальном направлении. Б. Киселев

24832 П. Способ и машина для изготовления ленты для жалюзи из пластмасс (Method and machine for making plasic venetian blind tape) [Hunter Douglas Corp.]. Англ. пат. 701351, 23.12.53

Ленту (Л) для изготовления жалюзи получают из пасты пластифицированной смолы, армированной множеством параллельных волокон, уложенных вдоль Л. Пасту получают диспергированием поливинилхлорида, сополимера винилхлорида и винилацетата или винилиденхлорида в диоктил- или динонилфталате. Устройство, на котором получают одновременно две тесьмы, имеет бесконечные Л из нержавеющей стали, которые движутся вокруг двух пар роликов и предварительно подогреваются в печи. На одном из участков на Л наносят пасту и укладывают волокна; Л перемещается в туннельную печь, где смола плавится; по выходе из печи наносят второй слой смолы, заготовка попадает в следующую печь, после чего Л охлаждается и снимается с металлич. подложки. Т-ра в печах составляет 138—148° и 165—171°. Для нанесения пасты используется спец. головка, имеющая канал для выхода пасты и соединенная с контейнером, содержащим пасту, которая подается давлением воздуха. Приведена схема установки. Б. Киселев

24833 П. Аппаратура для производства пленок (Apparatus for producing film) [Visking Corp.]. Англ. пат. 716160, 29.09.54

Пленки из полиэтилена, полиметилметакрилата, полиамида, полистирола, поливинилацеталей, поливинилхлорида, сополимера винилхлорида и винилацетата или винилиденхлорида и целлюлозных пластиков получают выдавливанием полимера в форме трубки на червячном прессе, головка которого имеет канал для подачи воздуха внутрь трубки. Выдавливаемая трубка проходит вертикально через кольцо, установленное на головке машины, охлаждается и попадает на валки, которые вытягивают пленку в продольном направлении. В кольцо, которое может вращаться, для постепенного и непрерывного охлаждения внешней поверхности пленки, подается через щель сухой или увлажненный воздух, выходящий через отверстия в кольце и обдувающий трубку. Б. Киселев

24834 П. Многослойное стекло с изменяющейся светопроницаемостью и способ его получения. Кюль (Mehrschichtenglas mit veränderlicher Lichtdurchlässigkeit und Verfahren zur Herstellung desselben. Kühl Georg Walter). Австр. пат. 179899, 11.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 2982 (нем.)]

Патентуется многослойное стекло, светопроницаемость которого может обратимо изменяться при изменении т-ры или интенсивности освещения. В промежуточном слое этого стекла находятся аддукты полимера и других в-в (напр., воды), которые при изменении вышеназванных условий обратимо распадаются на компоненты с иными оптич. свойствами. Прибавлением в-в, повышающих растворимость полимера в воде (напр., сп., поливинилового спирта, этилового эфира молочной к-ты, кетонов), точка разложения может быть повышена, а прибавлением таких в-в, как глицерин или гликоль — понижена. В качестве полимеров для промежуточного слоя применяют: поливиниловый спирт, полигликоли, их простые эфиры, метилцеллюлозу, полиакрилаты щел.-зем. металлов или поливинилацетали. Водостойкость торцов стекол достигается обработкой эмульсиями или р-рами полиакрилатов, умеренным нагреванием, или обработкой альдегидом. В качестве промежуточного слоя используют, напр. смесь (в *г*) 10 простого метилполивинилового эфира, 5 эмульгатора, 6 агар-агара и 300 воды, которая после высушивания образует прозрачный слой, при нагревании которого появляется равномерное затенение. Материал применяют в качестве автоматич. занавесей для теплиц или фабричных помещений. М. Альбам

24835 П. Пористые материалы (Porous materials) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 697908, 30.09.53

Пористый материал состоит из двух или большего кол-ва слоев, образованных проволокой из синтетич. смолы или каучука. Каждый слой имеет толщину, равную толщине проволоки, и деформирован таким образом, что между составляющими слоя образуются поры. Такие слои получают наматыванием проволоки на рамку, вращающуюся вокруг различных осей, так, что направление намотки в каждом слое различно. Слои скрепляются в процессе отверждения. Б. Киселев

24836 П. Способ получения пористых спекшихся изделий. Гурник, Джой (Method of making porous sintered articles. Gurnick R. S., Joy R. T.) [Thompson products. Inc]. Англ. пат. 714560, 1.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i534 (англ.)]

Пластмассу, содержащую металлич. частицы и улетучивающееся при нагревании связующее, нагревают до т-ры спекания в токе неокислительного защитного газа, скорость тока которого позволяет регулировать скорость улетучивания связующего в соответствии с заданными размерами и плотностью спекшихся частиц. Я. Кантор

24837 П. Способ изготовления губчатых материалов. Вильсон (Method of making sponge material and resulting product. Wilson C. L.). Англ. пат. 719868, 8.12.54

Губчатый материал получают при взаимодействии в форме р-ра поливинилового спирта (имеющего в молекуле <10% гидролизующихся остатков), содержащего смачивающее в-во, стабилизирующее пену, с формальдегидом в присутствии неорганич. к-т (H_2SO_4). Способ отличается тем, что в смесь вводят органич. азотсодержащее соединение (*n*-толуолсульфамид, казеин, протеины сои или кукурузы, сульфаминовую к-ту, триэтилентетрамин, ацетанилид, гуанин, диэтаноламин, мочевину, сульфаниловую к-ту, гидантоин, метил- или диметилгидантоин), имеющее не менее одного активного атома H у атома N, в кол-ве, достаточном для связывания части введенного формальдегида. Б. Киселев

24838 П. Подошва для обуви. Вик, Хольцхаузен (Schuhsohle. Wick Georg, Holzhausen Werner) [VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld]. Пат. ГДР 668, 2.09.54

Подошва состоит из пластифицированного вспененного поливинилхлорида, содержащего мельчайшие пузырьки воздуха и (или) другого газа. Ее изготавливают из пасты, содержащей порошкообразный полимер, пластификатор, наполнитель и газообразователь (напр., тонкоизмельченный $(NH_4)_2CO_3$ или $NaHCO_3$), который при т-ре желатинизации пасты выделяет мельчайшие пузырьки газа без образования сквозных пор. Вместо указанных солей в пасту можно вводить воздух или в небольшом кол-ве тонкораспыленную воду. Так, 50 ч. тонкоизмельченного поливинилхлорида растирают с 50 ч. трикрезилфосфата, к полученной пасте прибавляют 12,5% смеси, состоящей из 4 ч. NH_4HCO_3, 4 ч. $NaHCO_3$ и 12 ч. трикрезилфосфата, массу выливают в открытые формы, которые затем нагревают до 170°. Через непродолжительное время наступает желатинизация и вспенивание. По охлаждении изделия вынимают из форм. Пластификация пасты может быть осуществлена непрерывным путем, напр. нанесением ее на бесконечную ленту, движущуюся через печь с т-рой 170°. Я. Кантор

24839 П. Нерастворимые катионообменные смолы и процесс их получения (Insoluble cation-exchange resin and process for preparing same) [Rohm & Haas Co.]. Англ. пат. 719685, 8.12.54

Нерастворимые катионообменные смолы состоят из сульфированных гидролизованных сополимеров пространственной структуры, содержащих в связанном виде 3—15 мол. % поливинилароматич. углеводородов, имеющих винилиденовые группы (дивинил- и тривинилбензол или -нафталин или поливинилантрацен), эфиры (метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый или алифатич. многоатомных спиртов) акриловой и метакриловой к-ты и стирол, винилтолуол или этилстирол. Сульфирование может быть осуществлено до или после гидролиза; процесс сульфирования целесообразно проводить после набухания сополимера в ацетоне, толуоле, этилендихлориде, трихлорэтилене, перхлорэтилене, используя конц. или дымящую H_2SO_4 или хлорсульфоновую к-ту. После сульфирования сополимер гидролизуют водой, водн. HCl или H_2SO_4 или же водн. р-рами NaOH или KOH. Сополимер может быть получен в виде блока, р-ра, но лучше в виде водн. эмульсии в присутствии желатины и диспергаторов для образования гранул. Сополимеризация инициируется озоном, озонидами, перекисями бензоила, лауроила, стеароила, *трет*-бутила, гидроперекисью *трет*-бутила, H_2O_2, солями хлорной, перборной или надсерной к-т. Б. Киселев

24840 П. Катиониты и адсорбенты, приготовленные из нефтяного гудрона. Смит (Werkwijze voor de vervaardiging van kationenuitwisselaars en adsorbentia uit zuurteer. Smit Pieter). Голл. пат. 75953, 15.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 10, 7154 (англ.)]

Твердую смолу получают, нагревая нефтяной гудрон, содержащий H_2SO_4 в течение ⩾ 10 час. при сравнительно низкой т-ре, избегая вспенивания. Выделение SO_2 допустимо, пока масса находится в достаточно жидком состоянии, при котором образующийся газ может удаляться. Продолжительность р-ции составляет 10—60 час. при т-ре ⩽130° и зависит от качества гудрона. Полученные катионообменные смолы могут быть подвергнуты последующей дополнительной обработке. 10 *т* кислого гудрона (нефтяные остатки с 71,4% H_2SO_4) медленно нагревают до 70° в котле (диам. 2 *м*, высота 4 *м*), с наружным обогревом, не допуская вспенивания и выделения SO_2. Через 15 час. тенденция к пенообразованию снижается и в следующие 3 часа т-ру постепенно поднимают до 95°. Жидкость к этому времени превращается в гель. Еще через 8 час. нагревания при 95° гель затвердевает и становится хрупким. Его промывают и высушивают при 70°. Емкость смолы (на 1 *г* сухого в-ва) составляет при контакте с 1 н. $CaCl_2$ 1,7 *м-экв* и для 1 н. NaOH 3,9 *м-экв*. Для дробленого и высушенного при 150° геля эти величины соответственно составляют 0,5 и 3,9. Ю. Васильев

24841 П. Склеивание тканей и лент с помощью промежуточных пленок. Мишон, Бонне, Нере (Procédé d'assemblage par l'intermediaire d'une pellicule thermoplastique destissus ou rubans tissés avec des tissus ou autres matières, et les produits résultant de ce procédé. Michon Robert, Bonnet Heuri, Neyret Georges) [Blanchiment et Apprets de Tarare, Meyret Freres & Cie, Soc. An.]. Франц. пат. 1075163, 13.10.54 [Teintex, 1955, 20, № 5, 399 (франц.)]

Для склеивания тканей или лент между двумя слоями материала помещают пленку из термопластичного в-ва и нагревают под давлением. А. Пакшвер

24842 П. Электрические конденсаторы. Дьюбилье р (Electric condensers. Dubilier W.) [Dubilier Condensers]. Англ. пат. 705472, 17.03.54

Конденсатор запрессован в твердый полимер, полученный сополимеризацией смеси, содержащей ароматич. мономер, имеющий боковую винильную или замещ. винильную группу. Полимеризация и отверждение запрессовки осуществляются при нагревании в течение ⩽3 час. при 100—135°. Масса для запрессовки может содержать стирол, дивинилбензол, или галоидированный в ядре стирол (дихлорстирол) или их смесь, другие ароматич. и акриловые мономеры, а также полимеры — полистирол и полидихлорстирол, пластификатор — гидрированный терфенил и наполнители — мел и тальк. Время полимеризации может быть сокращено при использовании ускорителей. Б. Киселев

24843 П. Конденсаторы и их производство (Capacitors and manufacture thereof) [Aerovox Corp.]. Англ. пат. 713434, 11.08.54

Секции конденсатора, имеющего клеммы, расположенные на концах предварительно изготовленной трубчатой оболочки, пропитывают смесью ненасыщ. алкидной смолы (с кислотным числом <20) и стирола и полимеризуют при 65° в присутствии инициаторов и ингибиторов. Алкидная смола может быть получена из малеинового ангидрида и этиленгликоля по англ. пат. 679539. Б. Киселев

24844 П. Способ и аппаратура для формования термопластичных материалов. Мейснер (Process and apparatus for moulding thermoplastic materials. Meissner W. E.), Англ. пат. 697627, 23.09.53

Упрочняющие элементы (из керамич. материала, трубки или нити из металла, ленты из ткани, бумаги, войлока) помещают между пленками из термопластич. материала, собранной заготовке придают определенную форму и нагревают расплавленной или твердой нагретой солью, которая имеет более высокую т-ру плавления, чем термопластич. материал, и расплавляет последний. Готовое изделие затем охлаждают и удаляют приставшую на поверхности соль. Для переработки этим способом могут быть использованы производные целлюлозы, поливиниловые соединения, каучук, хлорированный каучук, политетрафторэтилен, полистирол, полидихлорстирол, найлон, полиметилметакрилат, полиэтилен, полиэфирные (метиловый эфир абиетиновой к-ты), фенолфурфурольные, фенол- и меламиноформальдегидные, алкидные, кремнийорганич. или аллиловые смолы. Для изготовления листового гофрированного материала, состоящего из двух слоев пластифицированной ацетилцеллюлозы и внутреннего слоя ткани, пленку и ткань подают с натяжением на нагретый рифленый барабан. На одном из участков барабана заготовку предварительно нагревают, ацетилцеллюлоза размягчается под действием расплавленной соли, наносимой на внешнюю поверхность заготовки, расплавляется и склеивается с тканью. При дальнейшем движении материал охлаждается холодным воздухом, очищается от соли вращающейся щеткой и сматывается на валок. На внешней поверхности заготовки может находиться в качестве защитного слоя лента из металла, целлофана или другого нетермопластич. материала, которая затем сматывается на отдельный валок. При изготовлении трубы ленту из винилового сополимера под натяжением наматывают на оправку, образуя трубу, на которую затем навивают спираль из проволоки; на эту спираль вновь наматывают в противоположном направлении ленту из винилового сополимера. В оправку подают расплавленную соль с т-рой плавления на 25° выше т-ры плавления полимера. В результате нагревания происходит сплавление навитых лент. Полученная трубка, имеющая внутри стержень из соли, попадает в охлаждающую камеру и затем на валки, где соль кропится и после разрезания трубы на нужные размеры вытряхивается или вымывается водой. В качестве солевого теплоносителя применяют смесь, состоящую из нитрита Na, нитрата Na и нитрата K, с т. пл. 280—633°. Б. Киселев

24845 П. Выдавливание термопластичных материалов на червячном прессе (Extrusion of thermoplastic materials) [Du Pont de Nemours & Co., E. I.]. Англ. пат. 705789, 17.03.54

Расплавленный линейный полиамид выдавливают через мундштук, длина которого по крайней мере в 25 раз больше его поперечного сечения, постоянного по всей длине. Поверхность выдавливаемого материала отделена от внутренней поверхности мундштука слоем политетрафторэтилена, который наносится в виде покрытия, пленки или трубки, вставляемой в мундштук или приклеиваемой к нему. Мундштук охлаждают рубашкой так, что выдавливаемый материал имеет вид твердого стержня, трубы или изоляции вокруг провода. Выдавливание стержня тормозится посредством приспособления, имеющего тормозящую прокладку из политетрафторэтилена, и винта, или пружины, регулирующих давление прокладок на материал. Такое торможение способствует созданию равномерного давления в мундштуке. Для этой цели может быть использован также плунжер с гидравлич. приводом. Приведен схематич. чертеж мундштука. Б. Киселев

См. также: Раздел *Химия высокомолекулярных в-в* **и рефераты:** Общие вопросы 24846. Сополимеры, св-ва 24701, 24702. Эпоксидные смолы 23565, 24852, 24853. Кремнийорганич. соед. 23520, 24896. Эфиры целлюлозы 22018, 24984—24987, 24990, 24991. Ионообменные смолы 24123, 24154. Стеклопластики 23900. Клеи 23679. Пленки 24624. Электроизоляционные материалы 24723. Техника безопасности 25613

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

24846. Лаки и пластические массы. Карстен (Lack und Kunststoff. Karsten Erich), Industriekurier Wochenausg. Techn. und Forsch., 1956, 9, № 17, 232 (нем.)

Сравнение свойств и значения лаков и пластмасс. Б. Брейтман

24847. Стирол в лакокрасочной промышленности.— (Styrene and the surface-coating industry.—), Australas. Manufacturer, 1955, 40, № 2072, 48—51, 57, 59 (англ.)

Краткий обзор. Приведено сравнение свойств покрытий на основе различных стиролизованных продуктов. Б. Шемякин

24848. Эмульсионные и матовые алкидные краски, некоторые новые виды сырья. Фиск (Emulsions, flat alkyds and some new raw materials. Fisk P. M.), Paint Technol., 1954, 18, № 205, 51—54 (англ.)

Описаны свойства и компоненты эмульсионных латексных красок, на основе сополимеров стирола с бутадиеном, поливинилацетата, полиакрилата и матовых алкидных эмалей, содержащих сиккативы и р-рители без запаха. Рассмотрены свойства и применение новых видов сырья для лакокрасочных материалов эпоксидных смол, алкидов на основе себациновой к-ты взамен фталевой, уплотненных продуктов фракционирования рыбных жиров, силиконовых смол, органофильных бентонитов, полиизобутилена, аминов канифоли. М. Гольдберг

24849. Глифталевые смолы, модифицированные болгарским талловым маслом. Ранков, Попов, Чобанов, Лазаренко (Glyptalharze, modifiziert mit bulgarischem Tallöl. Rankoff G., Popoff A., Tschobanoff D., Lasarenko E.), Докл. Болгар. АН, 1956, 9, № 1, 47—50 (нем.; рез. русс.)

Исследованы свойства глифталевых смол, модифицированных сырым и фракционированным болгарским талловым маслом, и лаков, полученных на их основе, образующих пленки с большой твердостью и эластичностью, хорошей теплостойкостью, водостойкостью, бензиностойкостью, адгезией и высоким пробивным напряжением. Л. Фрейдкин

24850. Алкидные смолы, модифицированные кама-

левым маслом. Часть I. Шарма, Аггарвал (Kamala seed oil modified alkyd resins: Part I. Sharma P. Copal, Aggarwal J. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, 13, № 11B, 791—793 (англ.)

Приготовлены тощие (Т), средние (С) и жирные (Ж) алкидные лаки, модифицированные жирными к-тами камалевого масла (ЖК). ЖК нагревали 0,5 часа при 130° в смеси с глицерином и фталевым ангидридом, медленно поднимая затем т-ру до 220—225°; при этой т-ре смесь выдерживали в течение 10—20 мин., снижая КЧ до 10 путем добавления 10%-ного избытка (против теоретич.) глицерина. Нагрев производился в атмосфере инертного газа с непрерывным перемешиванием и длился в целом 2—4,5 часа. В некоторых случаях часть ЖК заменялась соответствующим кол-вом жирных к-т льняного, табачного или сафлорового масел; вместо фталевого ангидрида иногда вводилось эквивалентное кол-во малеинового ангидрида. После добавления сиккатива и р-рителя и однонедельной выдержки полученные лаки наносились на стеклянные и металлич. пластинки и подвергались горячей сушке, так как на воздухе высыхали плохо. При горячей сушке получались пленки с морщинистым рисунком. Испытания показали, что пленки Т лаков тверже С и Ж, но менее эластичны. Эластичность может быть повышена заменой ЖК жирными к-тами других высыхающих и полувысыхающих масел. Пленки С лаков более стойки к действию разб. р-ров щелочи и органич. р-рителей, чем Т и Ж, а также более эластичны и водостойки. Замена фталевого ангидрида малеиновым повышает твердость пленок. М. Гольдберг

24851. Новые тенденции в технологии лаков. Часть II. Хёнель (Nuovi indirizzi nella tecnica delle vernici. II. Hoenel Herbert), Ind. vernice, 1953, 7, № 11, 283—286 (итал.)

Рассмотрено значение NH_3 как стабилизатора для лаков: добавляя одновременно NH_3 и третичный амин, можно сократить или удлинить время затвердевания мочевиноформальдегидных смол. Так же действуют NH_4-соли сильных к-т. Присутствие NH_3, даже в меньшем кол-ве, чем нужно для нейтр-ции пластификатора, придает лаку растворимость в воде. Часть I см. РЖХим, 1955, 41757. Библ. 29 назв. З. Бобырь

24852. Смолы «Эпикот». Корфхаге (Epikote-Harze. Korfhage L.), Dtsch. Farben-Z., 1955, 9, № 12, 463—470 (нем.)

Обзор эпоксидных смол «Эпикот». Библ. 19 назв. Б. Шемякин

24853. Эпоксидные смолы в защитных покрытиях. Кодерр (Epoxy resins in protective coatings. Coderre R. A.), Canad. Chem. Process, 1954, 38, № 10, 86, 88, 90 (англ.)

Физ.-хим. свойства и общая характеристика эпоксидных смол, имеющих разнообразное применение. Б. Шемякин

24854. Полиамидоэпоксидные смолы в качестве связующего для защитных покрытий. Уиткофф, Фрис, Глейзер (Polyamidharz — Epoxyharz — Produkte als Bindemittel für Schutzanstriche. Wittcoff H., Freese R. G., Glaser D. W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1954, 56, № 10, 793—801 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор защитных покрытий на основе смеси полиамидных и эпоксидных смол, которые обладают многочисленными ценными свойствами. Описаны рецептуры, процессы отверждения и качество получаемых пленок. Библ. 11 назв. Б. Шемякин

24855. Покрытия на основе смесей полиамидных смол с эпоксидными. Ренфру, Уиткофф, Флойд, Глейзер (Coatings of polyamide and epoxy resin blends. Renfrew M. M., Wittcoff Harold, Floyd Don E., Glaser D. W.), Industr. and Engng., Chem., 1954, 46, № 10, 2226—2232 (англ.)

Исследованы возможности применения для покрытий смесей полиамидных и эпоксидных смол, разобран химизм взаимодействия между смолами и их свойства. Смесь смол приготовляют, смешивая р-ры обоих типов смол, содержащие 50—70% смолы, незадолго до применения. Приведены результаты испытаний в зависимости от состава смеси и т-ры отверждения. Состав полиамидной смолы не указан. Смеси смол дают пленки высокого качества, р-ры их более стабильны, чем при применении в качестве отвердителей полиаминов. Б. Шемякин

24856. Масляно-смоляные лаки из эпокси-смол и высыхающих масел. Тесс (Oleoresinous varnishes from epoxy resins and drying oils. Tess Roy W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 5, 291—295 (англ.)

Из эпоксисмол, полученных из эпихлоргидрина и диоксидифенилпропана можно получать лаки (I) воздушной сушки путем сочетания смол с растительными маслами, при т-рах 260—305°. При сравнении I с обычными масляными лаками найдено, что I быстрее полимеризуются, более вязки, светлее и имеют более низкое кислотное число. Хотя I сохнут медленно и образуют сравнительно мягкие пленки, они очень долговечны во внешних покрытиях по дереву, а будучи пигментированы имеют также хорошую стойкость к мелению. I совершенно отличаются от лаков на основе эфиров эпокси-смол и жирных к-т, которые сохнут быстро и образуют твердые, эластичные пленки, устойчивые к истиранию и химически стойкие. В процессе варки I происходит разрушение эпоксидных групп (особенно при высоких т-рах) и алкоголиз масла OH-группами в эпоксидных смолах. Такие алкоголизированные масла можно применять для дальнейшей р-ции с к-тами различных типов. Напр., при р-ции со фталевым ангидридом можно получить хорошо высыхающие алкидные смолы. Б. Шемякин

24857. Полиэфирные лаки. Мюллер (Polyesterlacke. Müller Jürgen), Neue Zürcher Ztg, 1956, 21 Juni, 177, № 169, Bl. 12 (нем.)

Описывается новый тип лаков на полиэфирных ненасыщ. смолах, содержащих в качестве основного р-рителя мономерный стирол. Отверждение таких лаков осуществляется перекисными катализаторами (I) и ускорителями. Ввиду того, что жизнеспособность лака с I составляет только 20 мин., I вводится в лак непосредственно перед употреблением. Вследствие высокой реакционной способности I хранение их в стальной и медной таре противопоказано, для этого рекомендуются стекло, алюминий и пластмассы. Предлагается установка для нанесения раздельной подачи лака и I при условии их смешения или в небольшой камере перед пульверизатором, или непосредственно в струе перед окрашиваемым изделием. Воздух для распыления должен иметь давл. 2—2,5 *атм* и подвергаться особенно тщательной очистке от масла и воды. Лак можно наносить толстым слоем (~300 μ) за 1,5—2 прохода пульверизатора способом «мокрый по мокрому». Сушка лака на воздухе требует 14 час., а при 80° — 5 мин. Покрытие может обрабатываться как сухой, так и мокрой шлифовкой после 6 час. и полироваться вручную или механич. путем до высокого блеска. Новые лаки по необратимости пленок и стойкости к р-рителям очень близки к полиуретановым, но обладают тем существенным преимуществом, что позволяют получать толстые (160 μ) однослойные покрытия, высыхающие на

воздухе без пузырей и хорошо заполняющие неровности на поверхности. К. Беляева

24858. **Эфиры эпоксидных смол в лаках горячей сушки. Норт** (Epoxy resin esters in stoving finishes. North A. C.), Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2917, 576, 578 (англ.)

Краткая статья о применении эфиров жирных к-т и эпоксидных смол для произ-ва лаков горячей сушки, сравнение их с алкидными лаками. Б. Шемякин

24859. **Аминоотверждаемые покрытия на основе этоксилиновых смол. Зонсвелд** (Mit Aminen durchhärtende Anstriche auf Basis Äthoxylinharze. Zonsveld J. J.), Farbe a und Lack, 1954, **60**, № 10, 431—434 (нем.); J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1954, **37**, № 414, 670—675 (англ.)

Разобраны процессы отверждения эпоксидных смол аминами, предварительная конденсация смол с диаминами (напр., *м*-фенилендиамином), для улучшения свойств смолы, в частности, розлива пленок. Б. Шемякин

24860. **Достижения в области двухкомпонентных композиций для покрытий. Флойд, Хербан, Митчелл** (Newest development in two container coating system. Floyd D. E., Herban M. S., Mitchell W. S.), Canad. Paint and Varnish Mag., 1954, **28**, № 12, 10, 12, 14, 17, 36 (англ.)

Описаны смешанные композиции полиамидных смол (ПА) с эпоксидными (Э). Смешивание р-ров ПА и Э производят незадолго до нанесения покрытия, так как ПА и Э, взаимодействуя, отверждают друг друга. Выбирая соотношения ПА и Э и соответствующие их сорта, можно получить покрытия обычной и горячей сушки с разнообразными свойствами (скоростью отверждения, прочностью, эластичностью, стойкостью к хим. реагентам и др.). ПА придают покрытию эластичность, а Э — твердость, но без резкого увеличения хрупкости. Покрытия ПА и Э стойки к действию разб. конц. щелочей (при $\sim 20°$ и повышенной т-ре), большинства минер. к-т, авиационного бензина и, в меньшей степени, уксусной к-ты; они атмосферостойки и хотя подвержены некоторому мелению, но не растрескиваются и имеют хорошую адгезию к пластинкам, металлам, дереву, кирпичу, резине. Их применяют для грунтовки автокузовов из пластмассы, окраски лабор. инвентаря, в красках для пром-сти и ремонтных работ, а также в хим. стойких эмалях, по бетонным блокам и другим видам кладки, для покрытий, служащих в приморском климате, наносят на внутреннюю поверхность бидонов и барабанов, по фольге и другим гибким материалам, включая пленки пластиков и бумагу, а также применяют по резине для спортивных принадлежностей — футбольных и баскетбольных мячей, обуви. Приведены сравнительные результаты испытаний покрытий из смесей ПА — Э и из эпоксидных смол, отвержденных аминами, показывающие превосходство первых. М. Гольдберг

24861. **Новые покрытия на основе бутилтитаната. Фейбиан** (New titanate coatings. Fabian Robert J.), Mater. and Methods, 1956, **43**, № 6, 120—122 (англ.)

Кроме применения бутилтитаната (I) в жаростойких, коррозионноустойчивых и противообрастающих покрытиях, указана возможность получения нового типа теплостойких и устойчивых к действию р-рителей лаковых покрытий на основе ацетобутиратцеллюлозы с добавкой I. Такие покрытия обладают, кроме того, исключительной адгезией, твердостью, прочностью на истирание и атмосфероустойчивостью, что позволяет широко применять их по металлу, бумаге, дереву, пластмассам, тканям и коже. I вводится в ацетобутиратцеллюлозный лак в кол-ве свыше 3%, в виде смеси с разбавителями, непосредственно перед употреблением, при этом осуществляется разведение лака до рабочей вязкости. К. Беляева

24862. **Покрытия с перламутровым блеском. Марживаль** (Enduits à reflets nacrés. Margival F.), Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 5, 441—442 (франц.)

Обмазку для получения перламутровых покрытий и искусств. жемчуга получают следующим образом: при чистке рыбы под водой получают водн. суспензию кристаллов гуанина (I), содержащегося в чешуе, отделяют ее от примесей, добавляют NH_3 для растворения протеина и консервации и разливают в тару. Для смешивания с целлюлозными материалами водн. суспензию переводят в ацетоновую, или амилацетатную. Размер рыбьей чешуи влияет на качество обмазки. На I не действуют органич. к-ты (напр., CH_3COOH), $(CH_3CO)_2O$, органич. р-рители, NH_3. Вода несколько снижает блеск, но его возвращает капля р-ра NH_3 или альбумина. Искусств. жемчуг получают, покрывая стеклянные шарики внутри или снаружи обмазкой, в которой аммиачная жидкость заменена желатиновым р-ром, с добавкой антисептика и следов эозина или сафранина. Шарики после сушки наполняют смесью из твердого парафина, японского воска и $BaSO_4$. Рекомендуется очистка кристаллов I эфиром и хранение их в эфире. Обмазку на эфире можно совмещать с ацетилцеллюлозой, получая «накролак», имеющий множество применений. Б. Брейтман

24863. **Пути повышения качества каменноугольного лака. Искра Е. В.,** Стандартизация, 1956, № 1, 62—63

Перечень изменений и дополнений к ГОСТ на лак из каменноугольного пека, обеспечивающих стандартность и повышение защитных свойств и гарантирующих возможность использования лака для защиты морских и речных судов от коррозии. К. Беляева

24864. **Акриловые эмульсионные краски. Аллин** (Acrylic emulsion paints. Allyn Gerould), Amer. Paint and Wallpaper Dealer, 1955, 48, № 2, 52, 53, 58, 60 (англ.)

Акриловые эмульсионные краски, получаемые из эмульсий или латексов акриловых смол, обладают рядом ценных свойств — высокими цветостойкостью, прочностью, эластичностью, адгезией и щелочестойкостью, почти не имеют запаха. Они очень быстро сохнут, второе покрытие можно наносить менее чем через 1 час после первого. Их преимуществом является стабильность при хранении при пониженных т-рах, сохранение способности наноситься кистью в этих условиях. Краски рекомендуются для покрытия различных поверхностей как внутри, так и снаружи помещений. Б. Шемякин

24865. **Эмульсии стиролбутадиеновых полимеров в качестве лакокрасочных материалов. Милевский** (Emulsionen von Styrol-Butadien-Polymerisaten als Anstrichmittel. Milewsky R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 3, 184—186 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Сополимер (I), состоящий из 60% стирола и 40% бутадиена и применяемый для изготовления эмульсионных красок, имеет ряд преимуществ по сравнению с другими связующими: не требует дополнительного введения пластификаторов, способных к миграции и улетучиванию из пленки, сообщает покрытиям красивый блеск без дополнительного покрытия лаками, большую прочность на истирание при мытье, гидрофобность, обусловливающую стойкость к загрязнениям, и высокую щелочестойкость, что дает возможность наносить краски на I непосред-

ственно на сырую штукатурку. В связи с тем, что процесс высыхания красок на I включает не только испарение воды и сплавление смоляных частиц, но и окисление по двойным связям I кислородом воздуха, окончательное отверждение покрытий на I наступает через 3—4 недели. К отрицательным свойствам I относятся отсутствие стабильности при замерзании — оттаивании и низкая атмосферостойкость. Попытки улучшения последней составлением смесей из 60% I и 40% алкида на соевом масле, или 50% I и 25% сополимера хлорвинила с винилиденхлоридом и 25% пластификатора приводили к потере щелочестойкости и прочности на истирание при мытье. Поэтому краски на I целесообразно применять только для внутренних работ без каких-либо добавок других пленкообразующих в-в. К. Беляева

24866. Латексно-кучуковые краски в малярной технике. Фрейтаг (Kautschuk-Latex Farben für die Anstrichtechnik. Freitag R.), Maschinenmarkt, **1956, 62, № 7, 7** (нем.)

Латексные краски из натурального или синтетич. каучука применяются для окраски штукатурки, бетона и т. п., а также в качестве добавок в клеевые краски (добавка 3—5% значительно улучшает свойства клеевых красок). Н. Аграненко

24867. Строение гидролизной TiO_2. Роден (Structure de l'oxyde de titane hydrolysé. Rohden Charles de), Chimie et industrie, 1956, **75, № 2**, 287—291 (франц.; рез. англ., исп.)

Исследование при помощи электронного микроскопа применяемой в качестве пигмента TiO_2, осажденной гидролизом сернокислых р-ров, полученных из ильменита, показало, что продукт гидролиза представляет собой гель, размеры частиц которого равны 100—200 μ, в зависимости от способа получения. Частицы геля состоят из зерен размером 0,6—0,7 μ, которые в свою очередь образованы слипанием ~1000 зерен размером 60—75 *м*μ, связанных адсорбированными ионами SO_4^{-2}. В каждом зерне содержится ~20 микрокристаллов размером ~20 A. Эта кристаллич. форма TiO_2 служит затравкой при процессе гидролиза, который без нее протекает неудовлетворительно. Ю. Михайленко

24868. Графит и его использование в красках. Неде (Le graphite et son utilisation dans les peintures. Nedey Georges), Peintures, pigments, vernis, **1956, 32, № 5**, 432—437 (франц.)

Охарактеризованы графиты (Г) различных месторождений на земном шаре, описаны их обогащение и очистка. Пластинчатая структура Г, его инертность в отношении щелочей и большинства к-т, непроницаемость, стойкость к жирам являются причиной использования его в качестве пигмента для защитных покрытий металлич. (особенно стальных) поверхностей, подвергающихся действию дыма, тумана, соленого воздуха, морской воды и пр. (фермы ангаров, цехов, виадуков, металлич. крыши, балконы, решетки, вагоны, подводные части судов). Благодаря стойкости к высокой т-ре (до 500°) краски с Г в колл. состоянии применяют для покрытия заслонок и дверец печей, котлов, огнеупорных перегородок печей и сушилок (в сочетании с водн. р-ром силиката или фторосиликата). Г не является ингибитором коррозии и даже в непосредственном контакте с Fe может образовать электролитич. пару, поэтому краски с Г применяют только для промежуточных и поверхностных покрытий, но не для грунтовок. Пленки, содержащие Г, имеют атласную поверхность, к которой следующий слой не пристает. Поэтому Г применяют в смеси с другими пигментами (соединениями Zn, Fe, Pb) для создания зернистой поверхности и увеличения толщины каждого слоя. Применение в красках не требует Г высокой чистоты. Б. Брейтман

24869. Исследования состава и способности высыхания болгарского макового масла. Ранков, Георгиев (Untersuchungen über die Zusammensetzung und Trocknungsfähigkeit des bulgarischen Mohnöls. Rankoff G., Georgiew G.), Докл. Болгар. АН, 1956, **9, № 1**, 55—58 (нем.; рез. русс.)

Исследование болгарского макового масла и сравнение его свойств со свойствами других масел. Л. Ф.

24870. Влияние геминов на аутоксидацию высыхающих масел. Кауфман, Хамброк (Die Molekül-Vergrößerung trocknender Öle unter dem Einfluss von Häminen. Kaufmann H. P., Hambrock B.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, **58, № 7**, 520—527 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Гемины ускоряют аутоксидацию масел с сопряженными связями в большей степени, чем у масел с изолированными связями, что зависит, в основном, от тяжелых металлов, входящих в комплексное соединение (особенно сильно действует Fe, затем Co, Mn, Pb). Fe, связанное с азотом геминов, превосходит по активности другие соединения Fe. Циклич. системы, не содержащие металла, действуют каталитически лишь при определенных соотношениях света и тепла. Библ. 46 назв. Л. Фрейдкин

24871. Триталлат алюминия. Благоприятные перспективы применения нового производного таллового масла. Ринс (Aluminium tritallate. A promising new derivative of tall oil. Rinse J.), Paint Technol., 1956, **20, № 227**, 275—276 (англ.); Amer. Paint J., 1956, **40, № 32**, 54, 56, 58 (англ.); Chim. peintures, 1956, **19**, **№ 4**, 146—148 (франц.)

Талловое масло (I) является смесью жирных и смоляных к-т с некоторым кол-вом неомыляемых в-в. Мыла I, называемые таллатами, представляют собой смеси, состав которых зависит от сорта I, из которого они получаются. Новый процесс получения триталлата алюминия (II) основан на взаимодействии алкоголята алюминия с к-тами I. Нужно применять I, не содержащее воды и имеющее соответствующее кислотное число. II, получаемые из жирных к-т I, являются вязкими маслами, а получаемые из I с большим содержанием смоляных к-т — твердыми в-вами. II обладает большой реакционной способностью, растворим в уайт-спирите, минер. и растительных маслах, бензине и всех углеводородных р-рителях, совместим с жирными к-тами, канифолью и ее эфирами, пластификаторами. II быстро, частично гидролизуется в присутствии H_2O или влажного воздуха, причем получаются водостойкие твердые продукты, могущие взаимодействовать со спиртами, фенолами, гликолями, глицерином и всеми другими OH-содержащими соединениями. Тонкий слой II или его р-ра в уайт-спирите быстро высыхает на воздухе, образуя водостойкое покрытие с сильным блеском. Для ускорения окисления и получения прочного покрытия применяют обычные сиккативы Pb, Co, Mn, Zr и т. д. Хорошая высыхаемость II позволяет добавлять к нему значительные кол-ва невысыхающих масел (напр., минер.), причем такие смеси хорошо высыхают на воздухе. II можно применять в качестве в-ва, способствующего желатинизации, связующего, водонепроницаемого в-ва и т. д. При смешивании II с льняным или даже соевым маслом и добавлении обычных сиккативов можно получать быстровысыхающие лаки на сильно полимеризованном масле, которые образуют водостойкие покрытия даже в толстых слоях. Б. Шемякин

24872. Получение разбавителей без запаха в 1954 г. Уолтерс (Odorless thinners 1954. Walters George W.), Paint and Varnish Prod., 1955, **45, № 1**, 31—36 (англ.)

Информация о развитии произ-ва (из нефти) разба-

вителей без запаха, применяемых для красок на основе масляных алкидов; это улучшило качество последних и позволило применять их для внутренних покрытий. Б. Шемякин

24873. Современные установки для нанесения краски распылением. Фессель (Neuzeitliche Farbspritzanlagen. Luft- und Wärmebilanz, Luftführung und Farbabscheidung. Fessel F.), Industriekurier Wochenausg. Techn. und Forsch., 1956, **9**, № 27, 330—331 (нем.)

Краткое описание современных установок распылительных камер для улавливания красочной пыли при окраске изделий распылением. Л. Фрейдкин

24874. Покрытия из синтетических смол. Такэи, Нагасака (プラスチックスの溶射。武井武，長坂秀雄），金属， Кидзоку, Metals, 1955, **25**, № 5, 369—373 (япон.)

Описание основных методов нанесения на металлич. поверхности защитных покрытий из синтетич. смол. Рассмотрен вопрос о целесообразности применения этих покрытий. В. Иоффе

24875. Окраска деталей самолетов методом обливания. Бивер (Flow-coating aircraft parts. Beaver R. C.), Organ. Finish. 1954, **15**, № 11, 17—19 (англ.)

Описана конвейеризованная линия окраски на з-де, изготовляющем реактивные истребители морской авиации и бомбардировщики. Длина линии ∼805 *м*, производительность — свыше 6000 деталей в час. Размеры деталей разнообразны, длина некоторых достигает 1,8 *м*. Детали подвешивают на конвейер, на котором они транспортируются сквозь камеры для струйной очистки щелочью, промывки горячей, а затем холодной водой, фосфатирования, промывки, обработки горячей хромовой к-той, сушки, обдувки холодным воздухом, нанесения цинкхроматного грунта и сушки при 88°. Грунт наносится методом обливания из сопел спец. конструкции, установленных с боковых сторон и снизу, и затем снова возвращается к месту загрузки. Система работает две смены в сутки. Ремонт и чистка ее, а также пополнение краской, производится в третью смену. В такой установке в работе находится одновременно лишь 114—152 *л* грунта, вместо 11 400 *л*, необходимых при окраске того же кол-ва деталей окунанием. М. Гольдберг

24876. О применении синтетических покрытий. Уотс (Howin-place plastic coating performs in field service. Watts J. C.), Oil and Gas J., 1954, **53**, № 25, 137—138, 140 (англ.)

Сообщается о применении синтетич. смол для покрытий внутренних стенок трубопроводов, предназначаемых для вызывающих коррозию сернистой нефти, газа и бензина. Рассматриваются методы очистки поверхности — щелочная, кислотная и при помощи р-рителей, вопросы сушки покрытий в закрытых линиях (лучшие результаты по сушке получены при всасывании воздуха в трубопровод при т-ре ∼20°, чем при продувке теплого, сжатого воздуха так как по-видимому, уменьшенное давление способствует удалению р-рителей из пленок). Хорошие результаты получены с виниловыми покрытиями из поливиниловых и эпоксидных смол; пригодна также система, состоящая из виниловой химически активной грунтовки (wash-primer), содержащей хромат цинка и отверждающий спирт. р-р H_3PO_4, в сочетании с верхним покрытием на фенольных смолах воздушной сушки. Б. Шемякин

24877. Применение грунтовок по дереву и стали. Рабате (Aux peintres la peinture. Réflexions à propos de l'application des peintures pour couche d'impression sur bois et pour couche promaire sur acier. Rabaté M. H.), Ann. Inst. techn. bâtim. et trav. publics, 1956, **9**, № 101, 418—421; Discuss. 421—422 (франц.; рез. англ.)

24878. Лаки для тяжелого вооружения. Пикетт (Lacquers for Army Ordnance material. Pickett C. F.), Industr. and Engng. Chem., 1956, **48**, № 8, 1321—1322 (англ.); Offic. Digest, 1956, **28**, № 379, Part 2, 4—8

Габариты таких изделий военной пром-сти, как танки, требуют применения лаков воздушной сушки. Проведены работы в области разработки наиболее качеств. методов подготовки поверхности, технологии нанесения лаков методом распыления с подогревом, а также конструкций соответствующего для этого оборудования. Это позволило внедрить окраску крупногабаритных изделий материалами на основе комбинаций нитроцеллюлозы с алкидными смолами (состав не указан), наносится миним. число слоев и сокращаются потери р-рителей. Испытания покрытий на танках, окрашенных НЦ-материалами, в течение четырех лет хранения, а также в условиях военных действий, показали хорошие результаты. К. Беляева

24879. Смолы «Эпикот» в окрасочной технике. Бернхард (Epikote in der Anstrichtechnik. Bernhard Paul), Techn. Rundschau, 1955, **47**, № 39, 5, 7 (нем.)

Лаки, содержащие эпоксидные смолы, можно применять для следующих целей: 1) для лакирования домашней, хозяйственной утвари и аппаратов (холодильники, стиральные машины и т. п.); 2) для пром-сти, производящей лакируемую мелкую упаковочную тару для пищевых и парфюмерно-косметич. целей (напр., коробки, стаканчики для пива, тюбики и т. д.); 3) для транспортных средств — наливных судов, авто- и ж.-д. цистерн, самолетов; 4) для окраски аппаратуры и оборудования в хим. и родственных ей отраслях пром-сти; 5) для с.-х. оборудования и строительно-архитектурных целей, где покрытия непосредственно подвергаются атмосферному воздействию. Жидкие эпоксидные смолы служат стабилизаторами для хлоркаучука, поливинилхлорида и виниловых сополимеров. Б. Шемякин

24880. Использование аминолиза при химическом анализе синтетических смол. Каппелмейер (L'aminolyse, technique auxiliaire pour l'analyse chimique de résines artificielles. Kappelmeier C. P. A.), Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 3, 214—216 (франц.)

Аминолиз, состоящий в расщеплении эфирных групп смолы при действии NH_3 или аминов, дает возможность выделить и количественно определить высшие спирты, содержащиеся в смоле, а также моно- и дикарбоновые к-ты в форме амидов, или их производных (по р-ции $R_1COOR_2 + XNH_2 = R_1CONHX + R_2OH$). Содержание мочевинной смолы в смеси определяют по выделенному симметричному дизамещ. мочевины с определенной т-рой плавления, образующемуся при кипячении смолы с анилином, бензиламином β-фенилэтиламином (I). Содержание пентаэритрита (II) в алкидной смоле определяют следующим образом: кипятят 3 *г* смолы с 6 *мл* I (т. кип. 195/760 *мм*) в течение 3 час., после охлаждения кипятят с 50 *мл* $CHCl_3$ в течение 20 мин., отделяют II, промывают его и сушат при 120°. Этот метод позволяет определять миним. кол-во II в смоле (напр., при —12% —14%), так как последняя содержит также димер и тример II. Глицерин остается в р-ре $CHCl_3$, его экстрагируют водой и обнаруживают действием борной к-ты или нескольких капель р-ра $CuSO_4$ в избытке NaOH по густо-синей окраске. В р-ре $CHCl_3$ остаются также гликоли, которые определяют окислением перйодатом K. Б. Б.

24881. Развитие грибков на лакокрасочных покрытиях. Меймер, Шмидт (Pilzwachstum auf Anstrichen. Meier K., Schmidt H.), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 10, 469—476 (нем.)

24882. Модифицированные искусственные смолы как пленкообразователи для защиты от коррозии. Часть 1. Хинтервальднер (Modifizierte Kunstharze als Filmbildner für den Korrosionsschutz. T. 1. Hinterwaldner Rudolf), Kunststoff-Rundschau, 1956, 3, № 8, 285—290 (нем.)

Приведены данные о стойкости покрытий из модифицированных полиуретановых смол (получаемых из полиизоцианатов и неполных гидроксилсодержащих полиэфиров, которые модифицированы кремнийорганич. смолами) к различным хим. реагентам, а также об их электро- и теплостойкости и т. п. Смолы теплостойки (при 200° в сухой и при 150° во влажной атмосфере), устойчивы ко многим органич. р-рителям, органич. и неорганич. к-там и щелочам. Л. Фрейдкин

24883. Испытания противокоррозийных свойств эпоксен-смол воздушной сушки (Room-temperature converting epoxy resins by Jones-Dabney Company), Paint, Oil and Chem. Rev., 1955, 118, № 1, 12—13, 32, 33 (англ.)

Приведены результаты (таблицы) лабор. испытаний эпоксидных смол (I) воздушной сушки в различных коррозионных условиях. Задачей исследования являлось определение хим. стойкости чистых I и сравнение с хим. стойкостью эфиров жирных к-т и I, а также алкидных смол. Сравнительные испытания были проведены при различных сочетаниях грунтовок с верхними покрытиями. Приведены рецептуры красок, составы эпоксидных смол не указаны. Б. Шемякин

24884. Пигментирование матовых красок. Мадсон (Pigmentation of flat paints. Madson W. A.), Paint and Varnish Prod., 1954, 44, № 9, 21—24, 72; Chem. in Canada, 1954, 6, № 8, 50, 54, 58 (англ.)

Рассмотрен вопрос о влиянии TiO_2, в смеси с кальциево-карбонатным пигментом или диатомитовым кремнеземом на качество матовых эмалей. Изучены причины, влияющие на растрескивание лакокрасочного покрытия. Установлено, что решающим фактором является природа связующего, а растрескивание пленки усиливается с уменьшением конц-ии пигмента. В качестве связующих в матовых красках использованы алкиды. М. Ваньян

24885. Ускоренное испытание атмосферостойкости. Янг, Шпунд (Die Wetterbeständigkeits-Kurzprüfung. Jangg G., Spund W.), Prakt. Chem., 1956, 7, № 8, 278—279, 281, 283—284 (нем.)

Описание везерометра (аппарата искусств. погоды) для ускоренных испытаний атмосферостойкости лаков, красок и других материалов. Образцы устанавливаются во вращающемся барабане в 2 ряда, освещаются и обогреваются двумя дуговыми лампами до т-ры 20—100°, регулируемой вдуваемым холодным воздухом. Имеется приспособление для распыления воды. Л. Фрейдкин

24886. О полировке. Часть II. Состав и сырьевые материалы. Ивановский (Focus on polishes. Part II: composition and raw materials. Ivanovszky L.), Export Rev. Brit. Drug and Chem. Ind., 1955, 16, № 187, 29—33 (англ.)

Полировальные составы (I) классифицируют по следующим признакам: 1) по материалу полируемой поверхности; 2) по составу и назначению; 3) по консистенции и 4) по способу нанесения и полировки. Практически все I состоят из двух основных групп ингредиентов — нелетучих активных пленкообразующих в-в и летучих, диспергирующих в-в. Исключением являются твердые и полутвердые измельченные I, которые полностью удаляют после их применения; промежуточное положение занимают I, содержащие абразивные материалы, напр., некоторые I для полировки автомашин. Пленкообразующие ингредиенты известны трех типов: 1) воскоподобные, входящие в общую группу термопластичных в-в, 2) силиконовые и 3) на минер. маслах. В качестве четвертой группы могут быть I на смолах. Кратко охарактеризовано применение отдельных типов I, рассматривается механизм возникновения блеска. Кратко сообщается об условиях выбора упаковочной тары для I. Часть I см РЖХим, 1956, 70001. Б. Шемякин.

24887. О старении шлифовочных и полировочных восков. Буркарт, Герль (Die Alterung von Schleif- und Glanzwachsen. Burkart Walter, Gerl L.), Kunststoff-Rundschau, 1956, 3, № 3, 82—85 (нем.)

Наблюдение за шлифовочными и полировочными восками (состоящими из различных масел, жиров и восков) в процессе их хранения в течение 1 года показало, что их кислотные числа за это время немного понижаются, йодные числа вначале (по прошествии 0,5—0,75 года) понижаются, а затем стабилизуются; показатель пенетрации за 1 год значительно понижается (воски твердеют). Технологич. режим произ-ва восков оказывает влияние на их поведение при старении (напр., быстрое охлаждение при сливе понижает склонность к старению). После повторного плавления (напр., при хранении их на солнце или в теплом помещении) и застывания приобретенная за время хранения твердость утрачивается. Н. Аграненко

24888. Искусственные поверхностные загрязнения, создаваемые для изучения действия моечных средств на окрашенных поверхностях. Шелберг, Маккин, Фуллер (Artificial surface dirts for detergency studies with painted surfaces. Shelberg Wesley E., Mackin James L., Fuller Ross K.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 12, 2572—2579 (англ.)

Исследована способность некоторых р-ров удалять с окрашенных поверхностей загрязнения (З), образующиеся в городах и на морских судах. Для проведения испытаний были изготовлены синтетич. З, по составу сходные с образующимися естественным путем (указана рецептура). С помощью спец. генератора З превращают в аэрозоли и осаждают на испытуемые окрашенные поверхности, совместно с водн. или масляными аэрозолями. Описано устройство соответствующего оборудования. Испытания загрязненных таким путем образцов погружением их в слабоперемешиваемые очищающие 0,8%-ные р-ры показали, что З городского типа лучше всего удаляются в р-рах алкиларилсульфоната натрия (I), алкилсульфата натрия (II), триполифосфата натрия (III), несколько хуже — в р-рах ароматич. эфира полигликоля (IV) и анионного смачивающего в-ва (V) и хуже всего — в дистилл. воде. З морских судов лучше всего удаляется в IV, несколько хуже — в I и II и хуже всего в III и V в синтетич. морской воде. Оценку эффективности очищающих р-ров можно производить весовым способом, но быстрее и легче пользоваться методом меченых атомов, вводя в синтетич. загрязнения радиокативные элементы. М. Гольдберг

24889 К. Сырье для лаков (таблицы). Карстен (Lackrohstoff-Tabellen. Karsten Erich. Hannover, Vincentz, 1955, XII, 144 S., 12, 80 DM (нем.)

24890 К. Справочник по нитроцеллюлозным лакам. Т. I. Основное сырье для лаков. Растворители. Краус (Handbuch der Nitrocelluloselacke. T. I. Lackaufbaustoffe. Lösungsmittel. Kraus Alfred. Berlin, Pansegrau in d. Westl. Berliner Verl. Ges. Heenemann, 1955, VIII, 323, S., ill., 39, 60 DM) (нем.)

24891 К. Характеристики и применение электроизоляционных лаков. Раскоп (Les vernis isolants cara-

ctéristiques et emploi dans la construction alectriques. 2ed. Rascop Fritz. Trad. de l'allem. Paris, Dunod., 1955, xii, 199 p., ill.) (франц.)

24892 К. Алюминиевый пигмент и краски. Изд. 3-е. Эдуардс (A uminum paint powder. 3d ed. Edwards Junius David. Reinhold, 1955, 219 pp., ill., 4,50 doll.) (англ.)

24893 К. Основные сведения о лакокрасочных материалах и технике окраски. Бабель, Гофман, Мюллер (ABC der Anstrichstoffe und der Anstrichtechnik. Babel Ernst, Hofmann, Günter, Müller Helmut. Leipzig' Fachbuchverl., 1955, 346 S., 16 Taf., 88 Bildern, DM 12. 80) (нем.)

24894 Д. О свойствах пигментов на основе TiO_2 и ZnO в отношении их способности к мелению. Хеберлинг (Über die Eigenschaften von Titandioxyd- und Zinkoxyd-Pigmenten in ihrer Beziehung zum Abkreiden. Häberling Hans W. Diss. techn. Wiss., ETH, Zürich, 1954), Schweiz. Buch, 1955, **B 55**, № 1, 48 (нем.)

24895 Д. Исследование влияния рода и количества пигментов на проницаемость лакокрасочных пленок. Бергер (Untersuchungen über den Einfluss der Art und Menge von Pigmenten auf die Durchlässigkeit von Anstrichfilmen. Berger Harry. Diss. Techn, Univ. Berlin, 1953, 144 Bl., Tab., Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 121, 1774 (нем.)

24896 П. Способ получения полиэфиросилоксациклоацеталей. Орт (Verfahren zur Herstellung von Polyäther-siloxa-cycloacetalen. Orth Hans) [Dynamit-Actien-Ges. vormals Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 924102, 24. 02. 55

Способ состоит в том, что циклич. ацетали с несколькими ненасыщ. связями взаимодействуют в эквивалентных соотношениях с органо-ди-, или полисилоксанами (имеющими в качестве заместителей несколько карбинольных групп) в присутствии кислых катализаторов. Р-цию можно проводить так же в смеси 2—6 атомными спиртами эфирного ряда. Пример: 106,1 ч. (0,5 моля) диаллилиденпентаэритритацеталя расплавляют на водяной бане, добавляют 97,1 ч. (0,5 моля) симметричного *бис*-(оксиметилен)-тетраметилдисилоксана и 1 ч. *n*-толуолсульфокислоты. Затем смесь растворяют в 2 $см^3$ ацетата и при 80° проводят р-цию. При этом получают желтоватого цвета смолу, высоковязкую и не текучую на холоду.

Н. Аграненко

24897 П. Кремнийорганический лакокрасочный материал. Кауппи (Organosiloxane coating composition. Kauppi Toivo A.) [Dow Corning Silicones Ltd]. Канад. пат. 519188, 6. 12. 55

Пленкообразующее в-во состоит (в вес. % от содержания силоксана) из 38—62 жидкого метилгидросилоксана и 62—38 высокополимерного диметилполисилоксана, растворимого в бензоле и имеющего число пластичности > 30. В отдельных случаях вводится добавка Zn- или Pb-солей карбоновых к-т с 6—18 атомами С. Метилгидросилоксан имеет общую ф-лу $(CH_3)_aH_bSiO_{(4-a-b)/2}$ [$a = 1{,}0—1{,}5$; $b = 0{,}75—1{,}25$; $(a+b) = 2{,}0—2{,}25$].

К. Беляева

24898 П. Покрывные композиции для контейнеров. Сигрен, Рейман (Coating composition for containers and closures therefor. Seagren George William, Reymann George Lawrence) [Stoner-Mudge, Inc.]. Пат. США 2699413, 11.01.55

Жидкая композиция, для непосредственного нанесения на листовую сталь в произв-ве контейнеров, представляет собой р-р (в летучем органич. р-рителе) композиции (25—40% от веса р-ра) из 2 смол А и Б (в весовом соотношении 1 : 1—4 : 1) и 5—20% H_3PO_4 от веса А и Б; смола А — полиглицидиобисфеноловый эфир с мол. в. 1500—7200, а смола Б — продукт конденсации (в присутствии щелочи) CH_2O с 2,3-, 2,5-, 3,4- или 3,5-диалкилфенолом, 2- или 4-моноалкилфенолом (алкильный радикал содержит 1—5 атомов С).

Я. Кантор

24899 П. Сырьевые материалы для лаков (Lacquer raw materials) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 737749, 28.09.55

Патентуется смола (I), получаемая сополимеризацией в инертном р-рителе, модифицированных алкидных смол (II) со стиролом или его производными (III) или со смесью α-метилстирола с *асимм*-дифенилэтиленом. II применяются одновременно двух типов: на к-тах дегидратированного касторового масла и на к-тах с изолированными двойными связями (напр., к-тах оливкового, соевого, льняного, перилового, подсолнечного, хлопкового, арахисового масел или жира сардин). Первый тип II получается путем конденсации многоатомного спирта (напр.; глицерина) с двухосновной к-той (напр., фталевой) с предварительно дегидратированными (или сырыми) касторовым маслом или рицинолевой к-той. Во втором случае синтез проводится при 250—300° для обеспечения прохождения р-ции дегидратации. В качестве III могут применяться: стирол с галоидом в ядре, *о*-, *м*- или *n*-алкилстиролы, винилнафталин. Р-рителями для I служат: толуол, ксилол, сольвент-нафта, этилбензол, скипидар или бензин. Лакокрасочные материалы получаются комбинацией I с льняным маслом, Co-Pb-Mn-нафтенатом, скипидаром, уайт-спиритом, этилцеллозольвом, свинцовым суриком, $BaSO_4$ и в-вом, предотвращающим образование пленок при хранении.

К. Беляева

24900 П. Масса для покрытий. Барретт (Überzugsmasse. Barrett Gerald R.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. ФРГ 936468, 15.12.55

Масса для покрытий содержит растворенный в органич. р-рителе сополимер, полученный из неполного эфира этилен-α-β-дикарбоновой к-ты и вторичного спирта (в котором алкильная группа содержит 4—12 атомов С), напр., кислого метилизобутил- или метиламилкарбинолмалеата или кислого метилгексилмалонового эфира, и полимеризующегося винилового соединения с общей ф-лой $R—CH=CH_2$ (R — замещ. фенильный остаток), напр. стирола. Для получения сополимера неполный эфир и виниловое соединение берут в молярных соотношениях от 1 : 1 до 1 : 2 (лучше от 1 : 1,1 до 1 : 1,5). Масса может содержать некоторые (чаще термопластичные) пленкообразующие, напр. нитро- или этилцеллюлозу, естественную смолу, поливинилбутираль, или отвержденные при нагревании смолы, как напр. меламиноформальдегидную смолу (немодифицированную или модифицированную этиловым сп.) или мочевиноформальдегидную смолу, модифицированную метиловым спиртом. Покрытие быстро высыхает и обладает хорошей адгезией, эластичностью и стойкостью к р-рителям. Пример: получают эфир из 1 моля метилизобутилкарбинола и ~ 1,1 моля малеинового ангидрида при 65°, ведя р-цию до установления постоянной кислотности. Затем полученный эфир подвергают сополимеризации со стиролом (1,5 моля) в присутствии ~ 0,002 моля перекиси бензоила в 0,02% β-нитростирола. Вначале производится быстрый нагрев до 70°, затем до 125°, после чего процесс заканчивается. Вязкость р-ра, состоящего из 0,3 *г* сухого сополимера и 10 *г* ацетона, составляет 0,49 *спуаз* (при 25°). Вместо β-нитростирола можно применять другие ингибиторы для образования полимеров с относительно малым мол. вес. и низкой вязкостью. Покрывная масса готовится из

15,0 ч. сополимера, 42,5 денатурированного спирта и 42,5 толуола. Н. Аграненко

24901 П. Способ получения смол для лаков. Мейер, Риттер (Verfahren zur Herstellung von Lackharzen. Meyer Ferdinand, Ritter Wolfgang) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 945279, 5.07.56

Способ получения лаковых смол из продуктов конденсации аминотриазинов (или аминодиазинов) с числом аминогрупп в молекуле $\geqslant 2$, альдегидов, одноатомных спиртов и низкомолекулярных полифункциональных уретанов (в частности таких, которые получаются нагреванием двупервичных спиртов и мочевины и содержат еще незамещ. мочевину) отличается тем, что к подобным продуктам конденсации добавляют на любой стадии процесса конденсации (или после него) пластифицирующие полиэфирные смолы. Напр. (в частях): 161 меламина, 640 37%-ного формалина, 500 изобутанола, 64 легкого бензина и 1 $MgCO_3$ конденсируют при т-ре кипения, причем образующаяся H_2O отгоняется в виде азеотропной смеси. После отгонки 245 H_2O к прозрачному р-ру добавляют 2,4 фталевого ангидрида и продолжают отгонку, пока не отгонится (в общей сложности) 395 H_2O. Затем к р-ру добавляют 233 ч. 60%-ного р-ра продукта конденсации 1,4-бутандиолдиуретана с CH_2O (полученного по п. 2 патента ФРГ 852450). Затем отгоняют еще 130 ч. H_2O и добавляют 180 ч. 70%-ного р-ра полиэфирной смолы, полученной из 405 ч. фталевого ангидрида, 575 ч. жирной к-ты (первые фракции к-т, полученных при окислении парафинов) и 372 ч. пентаэритрита. Конденсация продолжается при 100°, до полного отгона р-ции H_2O. Получают 60%-ный лаковый р-р, который после разбавления, пигментирования образует, при сушке при 150°, очень эластичное и водостойкое покрытие с хорошим блеском. Л. Фрейдкин

24902 П. Способ получения продуктов взаимодействия полиглицидных эфиров полиоксисоединений с высшими одноатомными спиртами. Видмер, Цуппингер (Förfarande för framsällning av en företringsprodukt av en polyglycidyleter av en polyoxiförening med en högre envärd alkohol. Widmer G., Zuppinger P.) [Ciba A.-G.]. Швед. пат. 146798, 7.09.54

Продукты этерификации простых полиглицидных эфиров получают р-цией насыщ. или ненасыщ. спиртов, содержащих > 10 атомов С, с простым полиглицидным эфиром, приготовленным из эпихлоргидрина (I) и диола, напр. $(n\text{-}HOC_6H_4)_2\,C(CH_3)_2$ (II). Можно применять катализатор, напр. BF_3, NaOH или H_2SO_4. Напр., 424 ч. простого эфира (приготовлен из 6 молей I и 1 моля II в среде водн. щелочи, содержащей 2 моля NaOH), растворенного в 420 ч. диоксана, прибавляют в течение 1,5—2 час. к смеси 554 ч. спиртов, полученных из льняного масла, с 0,424 ч. BF_3, растворенного в анизоле. Диоксан отгоняют, остаток обрабатывают фталевым ангидридом при 230° в присутствии H_3PO_2 или нагревают без посторонних добавок при 310°. Полученный продукт можно применять в качестве основы для лаков. Б. Фабричный

24903 П. Плавкая лаковая масса для нанесения защитных покрытий окунанием. Мекбах (Schmelztauchmassen. Meckbach Heinrich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 926022, 4.04.55

Смолообразная масса, плавящаяся при 120—130°, состоит из ацетобутиратцеллюлозы (I) и (или) этилцеллюлозы, низкохлорированного дифенила (II) и (или) терфенила, содержащих не >3—4 атомов Cl в молекуле, и из более высокохлорированных (6—8 атомов Cl) ди- или терфенилпроизводных (III). Напр., 54 ч. II нагревают с 24 ч. дибутилфталата (или бензилбутилфталата) и 54 ч. III до 140—150° (до образования жидкого плава). В плав вводят 36 ч. I, содержащей больше остатков масляной, чем уксусной к-ты, и нагревают при перемешивании до получения гомогенного плава. Для предотвращения вспучивания массы рекомендуется добавлять небольшое кол-во противовспенивающего в-ва, напр. силиконового масла. Массу смешивают с небольшим кол-вом масла для придания составу защитных свойств против ржавления и для стабилизации добавляют немного эпихлоргидрина. Лак при нанесении защитных покрытий способом окунания может образовывать пленки различной толщины; можно получать и более тонкие пленки, так как вязкость лаковой массы при т-ре 140—160° вследствие присоединения II очень сильно снижается. Масса еще достаточно текуча при 120—130° и образует прозрачные пленки с достаточной прочностью на разрыв и очень небольшой адгезией к металлам. Б. Шемякин

24904 П. Нитролак. Хедлунд (Nitrocellulose lacquer. Hedlund Robert C.) [Dow Corning Silicones Ltd]. Канад. пат. 518477, 15.11.55

Лак состоит (в вес. %) в основном из 25—90 нитроцеллюлозы (I) и 10—75 силиконалкидной смолы (II). I представляет собой продукт р-ции смеси, состоящей (в вес.%) из 25—90 кремнийорганич. соединения (III), 2,5—49 глицерина, 5—2—62 двухосновной к-ты или ангидрида (напр., фталевого), или алкильного эфира, или хлорпроизводного этой к-ты и до 60% жирной к-ты с 8—20 атомами С (напр., к-т льняного масла). III содержит силановые группы с общей ф-лой $R_n\,SiX_{4-n}$ (где R — одновалентный углеводородный радикал, напр., метил- или фенил-; $n = 1$—2; X — гидролизуемый радикал, гидроксил, или частично конденсированные силаны). Готовый лак содержит 2—30% (в расчете на I и II) остатка непрореагировавшего III, кол-во которого рассчитывается, исходя из ф-лы $R_nSiO_{(4-n)/2}$, где значения R и n приведены выше. К. Беляева

24905 П. Лак, содержащий этилцеллюлозу, четыреххлористый углерод и обезвоживающий агент. Хили (Lacquer containing ethyl cellulose, carbon tetrachloride and a dehydrating agent. Healy Clarence P.) [Amalgamated Wireless (Australasia) Ltd]. Канад. пат. 518423, 15.11.55

Негорючий лак представляет собой р-р этилцеллюлозы в смеси р-рителей, которая содержит минимум 60% CCl_4 и другие р-рители, напр. углеводороды (толуол, ксилол, или бзл.), сложные эфиры, кетоны, спирты (бутиловый или метиловый) или простые эфиры (серный или этилбутиловый). Для удаления воды, которая может поглощаться CCl_4 при хранении лака, вводятся обезвоживающие в-ва, напр. Al_2O_3 с $CaCl_2$, силикагель, негашеная известь или безводн. $NaSO_4$. К. Беляева

24906 П. Способ получения изоляционных лаков для электротехнических целей. Дишер (Verfahren zur Herstellung von Lacken, insbesondere Isolierlacken für die Electrotechnik. Discher Friedrich) [Brown, Boveri & Cie A.-G.]. Пат. ФРГ 924165, 28.02.55

Опыты по замене не везде доступного гильсонитового асфальта, для произ-ва изоляционных лаков, остатком после переработки нефтяных или битумных масел не давали положительных результатов потому, что этот остаток не совмещался с маслами. Способ состоит в том, что нефтяные остатки (напр., нефтяные битумы) нагревают с фенольными (напр., алкилфенольными) смолами, а затем получаемый продукт применяют в качестве сырья для лаков (напр., варят его с льняным стандойлем обычным путем, получая в результате лак). Напр., 50 ч. нефтяного битума на-

гревают с 50 ч. алкилфенольной смолы, затем продолжают нагревание с 35 ч. стандойля и растворяют продукт в р-рителе, напр., в лаковом керосине. Лаковые покрытия имеют высокие механич. и диэлектрич. прочность, водостойкость, устойчивость против старения. Вместо алкилфенольной смолы можно применять другие фенольные смолы. Б. Шемякин

24907 П. Морозостойкие эмульсионные краски (Freeze resistant aqueous polymercontaining paint) [Firestone Tire & Rubber Co.]. Англ. пат. 736170, 7.09.55; 738340, 738342, 12.10.55

В указанных патентах описаны эмульсионные краски на синтетич. полимерах (I), содержащие стабилизующую добавку. Последняя в англ. пат. 736170 представляет собой гуанидин тиоцианат в кол-ве 5—30% (в расчете на I), в пат. 738340 — аминокислоты (II) или их солянокислые соли, в кол-ве 5—40% и в пат. 738342 — алканол-амины (III) в кол-ве 0,5—40%. I могут быть получены на основе бутадиена, изопрена, пиперилена, 2-хлор-,2,3,-диметил-,2,3-дихлор-2-бром-,2-фтора-, или 2,3-дифторбутадиенов, стирола, винилтолуола, дивинилбензола, хлор-,алкил-,α-хлор-или метилстиролов, винилнафталина, пиридина, карбазола, акриловой или метакриловой к-т (или их амидов), метилкрилата или метакрилата, акролеина, акрило- или метакрилонитрила, винилхлорида, бромида, фторида, ацетата, формиата, пропионата, винилметилового или этилового эфиров, дивинил- или дивинилметилкетона, винилэтил- или изобутилкетонов, винилэтилсульфона, виниловых тиоэфиров, винилиденцианида или фторида, 1-хлор-, 1-фтор- или хлортрифторэтилена, изобутилена, этилена или пропилена. Наиболее пригодны сополимеры, содержащие в основном ненасыщ. соединения с одной двойной связью, как стирол и лишь в небольшом кол-ве конъюгированные диены. В качестве II применяются: глицин, валин, аргинин, α- или β-аминомасляная, α- или γ-амино-*н*-валериановая, β-оксиаламин, пролин, α-амино-β-фенилпропионовая, метионин, β-аланин, ε-амино-*н*-капроновая, ω-амино-*н*-додекановая, цистин, цитруллин, 4-оксипиролин, треонин, β-оксиглутаминовая и лизин. В качестве III применяются: моно-, ди- или три-этаноламины, N,N-диметил-, N-метилди-, N-этил-, NN′-диэтил-, N-этилди-, N-*н*-бутил-, N,N-ди-*н*-бутил, N-ацетил- и β-аминоэтил-этаноламины, 1-амино-2-метилпропанол, 2,2-амино-2-метилпропанол, 1 и 4-амино-4-метилпентанол-2. Пигментами служат TiO_2, мел, силикагель, литопон, слюда, $BaSO_4$, тальк, ZnS, сажа, Fe_2O_3, CdS, фталоцианиновый, ультрамарин, Cr_2O_3, умбра, сиенна. В качестве диспергаторов применяются водорастворимые мыла, алифатич., или ароматич. сульфонаты, сульфолигнин, алифатич. сульфаты, растворимые фосфаты, простые полиэфиры, эфирно-спиртовые конденсаты, казеин, соевый протеин, альбумин и простые эфиры целлюлозы. Антивспенивающими агентами являются скипидар и трибутилфосфат. К. Беляева

24908 П. Способ получения густых эмульсий. Ланге, Хартман (Verfahren zur Herstellung von körperreichen Emulsionen. Lange G. M., Hartmann Fritz) [Wasag-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 910123, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 250 (нем.)]

Способ получения густых эмульсий, применяемых для произ-ва фольги, искусств. кожи, клеющих в-в и лакокрасочных покрытий, состоит в том, что густую набухшую пасту из высокополимеров (производные целлюлозы, в данном случае, с продуктами конденсации C_2H_4O, возможно модифицированными маслом, или полиоксиэтиленовыми производными более высокомолекулярных алифатич. спиртов, хлоркаучуком в сочетании с фенольной смолой) непрерывно замешивают с водой. Т-ру смеси поддерживают ниже точки коагуляции эмульсии, избегая избытка воды, для предотвращения скачкообразного понижения вязкости. При дальнейшей переработке эмульсии может применяться тепловая коагуляция. Б. Шемякин

24909 П. Белый пигмент (White pigment) [R. T. Vanderbilt Co., Inc.]. Австрал. пат. 200643, 200644, 9.02.56

Пат. 200643. Пигмент получают при взаимодействии $Al_2(SO_4)_3$ с сильно пигментированной целлюлозной пульпой, представляющей собой высушенный остаток набухшего, гидратированного и желатинированного целлюлозного волокна, содержащего осажденный на нем продукт р-ции $CaCl_2$ и силиката натрия. При диспергировании полученного пигмента (в кол-ве 10%) в воде pH такой дисперсии равен 4—9.

Пат. 200644. Пигмент представляет собой продукт р-ции $Al_2(SO_4)_3$ с осадком, получаемым при взаимодействии водн. смеси силиката натрия и комплекса $CaCl_2$-крахмал. При диспергировании пигмента (в кол-ве 10%) в воде pH получаемой дисперсии равен 3,5—10. Б. Шемякин

24910 П. Способ получения сырья для лаков. Бинапфль (Verfahren zur Herstellung von Lackrohstoffen. Binapfl Josef), [Farbenfabrike Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 945113, 28.06.56

Способ состоит в том, что эфир многоатомного спирта и ненасыщ. к-ты полимеризуют с циклооктатетраеном. Напр., смесь 108 *г* льняного масла и 10 *г* циклооктатетраена нагревают с обратным холодильником, при перемешивании, в течение 10—15 мин. до кипения (181°), затем в течение 4 час. постепенно поднимают т-ру до 270—275° и потом в течение еще 1 часа до 300°. Продукт р-ции (116 *г*) прозрачное, вязкое масло. Л. Фрейдкин

24911 П. Метод и аппарат для покрытия гибкого материала. Масси (Method and apparatus for coating a flexible web. Massey P. J.). Англ. пат. 724274, 16.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 5, 208 (англ.)]

Патентуется метод для покрытия, при миним. рабочей т-ре 115°, гибкого материала (напр., бумаги или волокна) составом, имеющим вязкость при т-ре 190°, по крайней мере, не ниже вязкости полиэтилена с мол. в ~19 000, в тех же условиях. Материал высушивают и приводят его в соприкосновение с вращающимся нагретым валом, который захватывает его в зазор, образующийся между ним и другим подобным неподвижным валом. К зазору между валами непрерывно подается состав для покрытия, в качестве которого, кроме полиэтилена, могут служить поливиниловые смолы, саран и полистирол. Аппарат и метод дают возможность наносить составы любой высокой степени вязкости на бумагу или волокно и получать пленки точной, однородной толщины. Б. Шемякин

24912 П. Полировочная пудра. Дой (Polishing powder. Doy S. E. I.). Англ. пат. 735124, 17.08.55

Полировочная пудра для лакокрасочных покрытий представляет собой смесь, состоящую (в вес. ч.) из 10—30 кукурузного крахмала, 50—80 муки, 3—10 нигрозина, 3—7 ликоподия и 3—4 талька. Способ приготовления заключается в предварительном смешении крахмала, муки и нигрозина, высушивании полученной смеси в течение 20 мин. при 38°, последующей загрузки талька и ликоподия и тщательном перемешивании всей массы. К. Беляева

24913 П. Вещества, применяемые при производстве красочных лаков и фиксировании основных красителей. Шмидт, Зейберт (Aufschlußmittel für Farbbasen und Fixiermittel für basische Farbstoffe.

Schmidt Fritz, Seibert Heinrich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 930168, 11.07.55

Патентуется применение продуктов конденсации (I) ароматич. углеводородов, формальдегида и ароматич. оксикарбоновых к-т для получения красочных типографских основ, на основе фиксированных основных красителей. Пример: 1150 ч. ксилолформальдегидной смолы, получаемой из 1060 ч. ксилола и 1800 ч. 30%-ного CH_2O, нагревают при 180° с 80 ч. салициловой к-ты и 1 ч. *n*-толуолсульфохлорида до тех пор, пока проба в р-ре NaOH не образует I в виде прозрачного р-ра. 10 ч. основного красителя, напр. хризоидина, аурамина, бриллиантового зеленого Б или родамина Б, растворяют в 80 ч. спирта, добавляют 15 ч. I, р-р фильтруют и продукт применяют для типографских целей. Для повышения блеска оттисков можно еще вводить в состав спирторастворимые в-ва, способствующие блеску, напр., продукты конденсации циклогексанона и CH_2O. Пример 2. 25 ч. сажи или анилинового черного красителя и 8 ч. нигрозинового основания перетирают с 66 ч. подходящего пластификатора, напр., трикрезилфосфатом, рицинолевой к-той или дибутилфталатом; получаемая паста смешивается с 100 ч. спирта, 100 ч. бутанола и 12 ч. I, получаемого из ксилола, CH_2O и салициловой к-ты. Р-р продукта может быть применен для получения черного нитроцеллюлозного лака.

Б. Шемякин

См. также: Виниловые краски 25453. Антиоксиданты 25054. Лакокрасочные покрытия 25396, 25403, 25445, 25446, 25449—25452. Пламенное напыление покрытий 25433. Подготовка поверхности 25447. Определение алкоксильных групп 23520. Определение йодного числа 23519. Определение метилольных групп 24754. Определение эпихлоргидрина в воздухе 23553. Управление уровнем жидкости 23663. Гигиенические св-ва эпоксидных свол 25613

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

24914. **Устойчивость к щелочи пентозанов в древесине осины. Шотлер** (The alkali resistance of the pentosans in aspenwood. Schoettler James R.), Tappi, 1954, 37, № 12, 686—694 (англ.)

Образцы α-целлюлозы, полученные экстракцией 17,5%-ным NaOH осиновой отбеленной крафт-целлюлозы и холо-целлюлозы, соответственно содержали 8—9% ксилана (К) и ∼2% К. Содержание К в крафт-целлюлозе не понижалось даже при жестком отбеливании (при 70 и 80°). Размалывание древесины до муки увеличивало физ. доступность щелочи к гемицеллюлозам, и кол-во К в целлюлозе (I), полученной из древесной муки, было меньше, чем в I, полученной из щепы и стружек. Предварительная обработка древесины осины щелочью уменьшала кол-во К в I. Разб. горячая щелочь удаляла меньшее кол-во К из холо-целлюлозы, чем холодная конц. щелочь. При обработке отбеленной крафт-целлюлозы KOH удаляли бóльшие кол-ва К, чем при обработке NaOH равной конц-ии. α-Целлюлоза, полученная из высушенной I, содержала больше К, чем из влажной I. Разработан метод изолирования относительно чистого ксилана из отбеленной I осины.

М. Чочиева

24915. **Связь между лигнином и углеводами в древесине. IX. Лигнин в целлюлозе, выделенной хлоритом. X. Лигнин, остающийся в сульфатной целлюлозе. XI. Подтверждение лигнин-углеводной связи. Кавамура, Хигути** (木材中におけるクグニンと炭水化物との關連性. 第9報. 亜鹽素酸パルプ中のリグニンについて. 第10報. 硫酸鹽法パルプ中に殘存するリグニン. 第11報. リグニンと糖との結合樣式について. 川村一次, 樋口隆昌), **纖維學會誌**, Сэнъи гаккайси J. Soc. Text. and cellulose Ind. Japan, 1953, 9, № 4, 157, 159; № 9, 454—456; 10, № 1, 15—17 (япон.; рез. англ.)

IX. Древесную муку бука обрабатывали хлоритом Na, подкисленным лед. CH_3COOH при 85° 1 час (метод Бэртона), 1,3,5 и 10 раз. Целлюлоза и регенерированный из р-ра лигнин (Л) были проанализированы. Выделенную целлюлозу ацетилировали и затем экстрагировали последовательно хлороформом и ацетоном для извлечения оставшихся в ней лигнинных в-в. Последние обрабатывали разб. р-ром NaOH, снова растворяли в диоксане и хроматографировали. В верхней части бумаги (*Pf*-1) был найден Л, углеводы отсутствовали. Этот Л экстрагировали и после гидролиза с разб. H_2SO_4 снова хроматографировали. В р-ре была найдена ксилоза. Сделан вывод о хим. связи ксилозы с Л.

М. Чочиева

X. Присутствие Л, связанного с ксилозой, обнаружено также в сульфатной целлюлозе, полученной при варке буковой древесной муки (просеянной через сито размеров 30—50 меш) с р-ром NaOH и Na_2S в течение 0,5—4 час. при 160° (максимально).

XI. Связь Л с ксилозой подтверждена выделением ксилобиозы из гидролизатов гемицеллюлоз буковой древесины и из Л, полученного после деацетилирования букового ацетилированного Л. Установлена β-*D*-1,4'связь двух ксилозных молекул ксилобиозы. При гидролизе полностью метилированного Л выделены при помощи хроматографии на бумаге два сахара (*Rf* 0,95 и 0,75): 2,3,4-триметилксилоза и 2,3-диметилксилоза. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 17380.

М. Шпунтова

24916. **О кето-энольных группах лигнина. Никитин В. М.,** Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, № 75,3—16

В качестве доказательства кето-энольного строения лигнина (Л) автором приведены следующие основания: щел. Л легко растворяется в щелочи при 20° (связывание кислых групп Л); при нагревании с щелочью (в атмосфере N_2) продолжается поглощение последней за счет энольных групп, непрерывно образующихся из C=O вследствие сдвига равновесия; с увеличением кол-ва щелочи, поглощенной Л-увеличивается поглощение брома Л, что можно объяснить образованием двойных связей энольной группы: после обработки Л фенилгидразином продукт связывает при 20° на 30% меньше щелочи и почти не связывает последнюю при нагревании вследствие исчезновения энольной формы; препарат щел. Л, полученный подкислением черного щелока от варки еловой древесины с чистой щелочью при 160° в течение 6 час., содержащий 15,6% OCH_3 и не содержащий S, при гидрировании в спиртовом р-ре в присутствии Pd поглощает H_2 в кол-ве, соответствующем одной двойной связи на 70 атомов C; после обработки щел. Л спирт. р-ром щелочи при кипячении и последующего гидрирования Л присоединяет кол-во H_2, соответствующее одной двойной связи на 18—20 атомов C в результате образования энольной формы; при окислении щел. Л кислородом при 20—25° кол-во присоединяемого O_2 с увеличением вводимой в р-цию щелочи повышается до определенного предела, соответствующего образованию максимума энольных групп; при обработке медноаммиачного Л тетраацетатом Pb кол-во связанной CH_3COOH соответствует одной двойной связи на 70 атомов C, после предварительного исчерпывающего метилирования диметилсульфатом кол-во связанной CH_3COOH указывает на

наличие одной двойной связи на 40 атомов С; незначительная степень метилирования Л диазометаном в нейтр. среде сравнительно с метилированием диметилсульфатом в щел. среде объяснена образованием энольных групп во 2-м случае. Ю. Вендельштейн

24917. Разделение простых веществ, родственных лигнину, с помощью хроматографии на бумаге. Бланд (The separation of simple substances related to lignin by chromatography on borate paper. Bland D. E.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, 6, № 4, 511—515 (англ.)

Хроматографическую бумагу погружали в 0,05 *М* р-р тетрабората натрия и высушивали на воздухе. На такой бумаге были разделены 24 простых в-ва, родственных лигнину. В-ва, имеющие фенольные гидроксилы и карбонильные группы, сильно флюоресцировали. Замена фенольных гидроксилов метоксильными группами и карбонильных карбоксильными ослабляли флуоресценцию. Приведены значения R_F и R_V для в-в, родственных лигнину. М. Чочиева

24918. О веществах, содержащихся в древесине макоре и пероба, и об их вредном действии на кожу. Зандерман, Баргхорн (Über die Inhaltsstoffe von Makoré und Peroba-Holz sowie ihre gesundheitsschädigende Wirkung. Sandermann W., Barghoorn A.—W.), Holzforschung, 1955, 9, № 4, 112—117 (нем.; рез. англ.)

Из экстрактивных в-в древесины африканского грушевого дерева (*Mimusops Heckelii*) выделен сапонин в кол-ве 5,2%. В качестве агликона этого сапонина была выделена бассиевая к-та $C_{30}H_{46}O_5$. Среди сахаров сапонина идентифицированы глюкоза, ксилоза и глюкуроновая к-та. Из древесины пероба (*Paratecoma peroba*) изолирован в незначительном кол-ве лапахонон ($C_{16}H_{16}O_2$), вызывающий сильное раздражение кожи. В. Высотская

24919. Области использования древесных отходов мебельных фабрик. Джонс (Uses for woodwaste from furniture manufacture. Jones Jan), Austral. Timber J., 1954, 20, № 5, 333, 335—336, 339, 341—343; № 6, 415, 417—418, 420, 423, 484 (англ.)

Возможно использовать отходы непосредственно в качестве топлива и в виде топливных брикетов, приготовленных с добавлением в качестве связующих пеков, смол и без связующих (давление и т-ра). См. предыдущие части РЖХим, 1956, 17718. Л. Михеева

24920. Извлечение уксусной кислоты из газов, получаемых при производстве древесного угля. Хуан Си-вэнь (從木炭窰廢汽中提取木醋液° 黃錫文)，化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, 9, № 11, 512—513 (кит.)

24921. Увеличение содержания экстрагируемых смолистых веществ в сосне *Pinus ponderosa* для производства экстракционной канифоли путем стимулированной подсочки. Андерсон (Extract stimulation for wood rosin production-increasing the extractive content in ponderosa pine. Anderson Arthur R.), Forest Prod. J., 1955, 5, № 6, 417—420 (англ.)

В надрез ствола сосны на расстоянии 40 *см* от уровня земли вводили 40%-ную H_2SO_4 (из полиэтиленовой бутылки). Через 6 месяцев относительно большая часть древесины вокруг надреза (30 *см* вниз от надреза и 30 *см* вверх) достигала максим. просмоления. Установлено, что смолистость древесины в этой ее части равна смолистости старых сосновых пней. Так, содержание экстрагируемых смолистых в-в в древесине сосны, подвергшейся воздействию H_2SO_4, составляло, в среднем, 17,8—18,9% (содержание смолистых > в части ствола, расположенной выше надреза, чем в части ствола, расположенной ниже надреза); смолистоть подсоченной сосны, не подвергающейся воздействию H_2SO_4, в среднем 8,7—9,4%. Приведен цифровой материал, характеризующий содержание смолистых в-в в древесине сосны, обработанной и необработанной H_2SO_4, и их фракционный состав. Л. Михеева

24922. Реверсия и распад глюкозы под действием концентрированной серной кислоты. Преображенский А. И., Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, 1955, 8, 91—96

Продукты реверсии (Р) более устойчивы к распаду, чем глюкоза (I), поэтому, если при гидролизе (Г) созданы условия для быстрого протекания процесса Р, распад углеводов оказывается незначительным, несмотря на ужесточение условий Г. Величина распада (при 20° и начальной конц-ии H_2SO_4—75%) уменьшается при повышении конц-ии I до 25%, а затем начинает повышаться, поэтому целесообразно получать гидролизаты со средней конц-ией I в них 20—25%. Выгодное для ускорения Г повышение конц-ии H_2SO_4 до 80% не приводит к значительному увеличению распада **I**, при конц-ии H_2SO_4 более 80% процесс распада продуктов Р значительно ускоряется. Повышение т-ры Г приводит к увеличению распада углеводов. Увеличение т-ры Г с одновременным увеличением конц-ии I в р-ре может привести к уменьшению распада, так как повышение т-ры приводит к более быстрому, а повышение конц-ии I к более полному протеканию процесса Р. Поэтому Г древесины с малыми модулями к-ты, обеспечивающий высокую конц-ию сахара и некоторое повышение т-ры при значительном ускорении процесса Г древесины, не приводят к значительному увеличению распада углеводов в связи с ускорением процесса Р моносахаридов. М. Шпунтова

24923. Экономические показатели способа гидролиза концентрированной серной кислотой. Булгаков Г. В., Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, 1955, 8, 61—67

Исследованы вопросы выбора модуля гидролиза и профиля произ-ва для промышленного з-да. Рекомендуется организация произ-ва по схеме глюкоза — спирт — дрожжи — преципитат как наиболее эффективная и экономически целесообразная. При работе по этой схеме полноценно используются полисахариды, и себестоимость продукции значительно снижается. М. Шпунтова

24924. Сбраживание сульфитного щелока при наличии в бражке твердой фазы — волокон целлюлозы. Калюжный М. Я., Тр. ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, 1955, 8, 97—104

См. РЖХим, 1956, 30863.

24925. Влияние концентрации дрожжей на скорость брожения и выходы спирта. Бучек, Краузе (Der Einfluß der Hefekonzentration auf die Gärzeit und die Alkoholausbeute. Butschek G., Krause G.), Branntweinwirtschaft, 1956, 78, № 14, 294—297 (нем.)

Выход спирта при сбраживании сульфитных щелоков возрастает с увеличением кол-ва дрожжей и достигает максимума при 800 *млн/мл* клеток и 4—5 час. брожения, после чего наблюдается снижение выхода спирта. В заводских условиях увеличение числа дрожжевых клеток с 14 до 112 *млн/мл* привело к сокращению продолжительности брожения с 55 до 10 час. и повышению выхода спирта на 5% относительных. Приведены результаты опытов по сбраживанию р-ров технич. глюкозы и методика постановки опытов. Г. Ошмян

24926. Определение общего содержания сахара в форгидролизате из соломы. Леопольд (Bestimmung des Gesamtzuckergehalts in Vorhydrolysaten aus Stroh. Leopold H.), Chem.-Technik, 1954, 6, № 8, 446—449 (нем.)

При произ-ве целлюлозы из соломы гемицеллюлозы удаляют предварительным гидролизом. Получаемый форгидролизат, пригодный для выращивания дрожжей, содержит редуцирующие в-ва (сахара и несахара). Содержание редуцирующих в-в определяли по методу Кьельдаля-Бертрана, по методу Вильштеттера и Шуделя и по косвенному методу Шапиро. Определение редуцирующих в-в по Бертрану производили после осветления форгидролизата ацетатом цинка и ферроцианидом калия $K_4[Fe(CN_6)]$, а также после обработки активированным углем. Редуцирующие в-ва определяли и после дополнительного гидролиза форгидролизата и обработки активированным углем. Обработка активированным углем проверена на р-рах чистых сахаров, аналогичных по составу форгидролизату. Установлено, что метод определения общего кол-ва редуцирующего сахара в форгидролизате соломы при помощи адсорбции активированным углем дает возможность отделения сахара от редуцирующих несахаров и определения сахара в элюате обычным методом. Для адсорбции применяли активированный животный уголь. Конц-ия форгидролизата при анализе может быть первоначальная или разбавлена 1:1 с pH от 2,0 до 6,0. А. Колосова

24927. Производство крафт-бумаги. Рейнолдс (Kraft paper plants. Reynolds G. W.), Civil Engng, 1956, **26**, № 7, 56—60, 96 (англ.)

За последние 10 лет после мировой войны выработка целлюлозы (Ц) в США возросла на 10 млн. *т* в год (с 19 до 29,5 млн. *т*). Из этого кол-ва 60% приходится на крафт-целлюлозу, 20% на полуцеллюлозу и Ц с высоким выходом, ~10% на древесную массу и ~10% на вискозную и др. Ц. Описано типичное предприятие для произ-ва крафт-бумаги производительностью 650 *т* в сутки. Приведено расположение, устройство и оборудование основных цехов и отделов: хранения и подготовки древесины, сульфат-целлюлозного з-да, бумажной ф-ки, цеха регенерации щелочи, паросиловой станции и водоснабжения, а также характеристика производственной воды, пригодной для произ-ва крафт-бумаги, и технико-экономич. показатели выработки бумаги и Ц. С. Иванов

24928. Сопротивление целлюлозных масс фильтрации. Ингмансон, Уитни (The filtration resistance of pulp slurries. Ingmanson W. L., Whitney Roy P.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 13, 121—131 (англ.)

См. также РЖХим, 1956, 11357.

24929. Влияние гемицеллюлоз древесной целлюлозы на свойства бумаги .1. 2. Котралл (The bearing of the hemicelluloses of wood pupl fibres on their papermaking properties. 1. 2. Cottrall L. G.), World's Paper Trade Rev., 1954, **142**, № 5, 393—394, 406; № 6, 445, 446, 448, 450, 454, 456 (англ.)

Обзор по вопросу содержания и состава гемицеллюлоз мягких и твердых пород древесины и их определения в виде γ-целлюлоз (целлюлоза минус сумма α- и β-целлюлозы). Прочность и другие свойства бумаги в зависимости от присутствующих гемицеллюлоз. Библ. 13 назв. М. Шпунтова

24930. Новое основание для объяснения данных фракционирования волокон хвойной целлюлозы. Меррей (A new basis for interpreting fiber classification data of coniferous pulps. Murray C. E.), Tappi, 1956, **39**, № 4, 176А—180А (англ.)

В целлюлозе (Ц) хвойных пород (дугласова пихта, южная сосна, западный гемлок — Tsuga) содержатся волокна трех типов: целые волокна, обрывки волокон и тонковолокнистая мелочь. Фракционирование производят с помощью классификатора. Исследованием установлено, что целые волокна хвойной Ц имеют такие же размеры по длине, что и естественные волокна в исходной древесине, а потому данные, полученные при фракционировании, могут быть отнесены к характеристике волокон древесины. Приведена методика фракционирования волокон Ц и данные о размерах волокон для различных пород хвойной древесины. Крафтцеллюлоза из пихтовой древесины содержит больше целых волокон (84 вес.%), чем сосновая крафтцеллюлоза и сульфитная Ц из древесины гемлока. Сульфитная Ц из гемлока содержит 63—79 вес. % целых волокон. С. Иванов

24931. О методах предотвращения подгара щепы, побурения массы и снижения непровара при варке сульфитной целлюлозы. Ворошилов М. С., Солюс Н. Г. (サルファイト°パルプ蒸解の際の丶チップの焦付きとパルプの褐色學の予防°と丶蒸解不足分の低下の手段について° M. S. ウオロシーロフ,N. G.サリユース), ソ連經濟, 輕工業, ポート), Сорэн кэйдзай, кэйкогё пэпото, Рапорт легкой **пром-сти**, 1956, № 10, 77—94 (япон.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 52738.

24932. Аммоний в сопоставлении с кальцием при приготовлении варочной кислоты, варке и сортировании. Лафонд (Ammonia versus calcium in acid making, cooking and screening. LaFond L. S.), Paper Mill News, 1954, **77**, № 12, 90, 100 (англ.)

Применение аммониевого основания (АО) вместо кальциевого или магниевого при получении сульфитной целлюлозы (Ц) уменьшает время варки, повышает выход Ц и производительность з-да, облегчает отбелку и сортирование Ц и снижает процент отходов при сортировании. Вследствие растворимости АО облегчается приготовление варочной к-ты, снижается до минимума содержание золы в отработанном щелоке, уменьшается гипсация выпарных аппаратов. Регенерация тепла и серы возмещает высокую цену (экономится в среднем 18 *кг* S на 1 *т* Ц) АО сравнительно с другими основаниями. М. Шпунтова

24933. Увеличение отбора сульфитного щелока при варке мягкой целлюлозы. Немилов М. В., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 1, 19—20

С целью увеличения выхода спирта предлагается следующий режим отбора щелока (Щ): после окончания варки газ сдувается до остаточного давления в котле 4—3,8 *ати*, затем постепенно открывается вентиль для отбора Щ в буферный сборник. Через 15 мин. после начала отбора Щ в котел подается вода или слабый Щ в течение 1 часа 45 мин. при полностью открытом вентиле на водяной линии. Щ из буферного сборника направляется на спиртозавод, а отделившийся SO_2 — в регенерационный отдел кислотного цеха. При таком режиме Светогорский комбинат увеличил выход спирта на 1 *т* целлюлозы до 51 *л*. А. Колосова

24934. Производство сульфатной целлюлозы из смеси хвойной и лиственной древесины. Мацулев Г. С. (Výroba sulfátové buničinc ze směsi jehlicnatého a listnatěho dřeva. Maculev G. S.), Papír a celulosa, 1956, **11**, № 9, 199 (чеш.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 66772.

24935. Ускорение процесса варки древесины. Нивинский (Ewakuacja próżniowa przyśpiesza roztwarzanie drewna. Niwiński Tadeusz), Przegl. papiern., 1954, **10**, № 12, 353—354 (польск.)

Процесс варки древесины может быть ускорен (и получена однородная масса при неоднородном сырье) повышением на 10—15% расхода к-ты, а также предварительной обработкой древесины в котле (удаление воздуха). См. также РЖХим, 1955, 6656—6667. Т. Амбруш

42936. Средний химический состав целлюлозы. Иорданова (Към въпроса за средния химически състав

на целулозата. Йорданова А.), Тежка промишленост, 1956, 5, № 9, 47—52 (болг.)

Исследован хим. состав (содержание α-целлюлозы, лигнина, смол и жиров, золы, пентозанов) сульфатной целлюлозы, полученной из еловой, буковой древесины и их смеси при проведении варок по следующему режиму: поднятие т-ры до 172° 180 мин., варка при этой т-ре 45 мин., гидромодуль 1 : 3,2; щелочность р-ра в пересчете на Na_2O 74 *г/л.* Г. Курникова

24937. **Влияние сульфидности на варку крафтцеллюлозы из западного гемлока. Зебс** (The effect of sulphidity in kraft pulping of Western hemlock. Zebbs Francis L.), Tappi, 1956, **39**, № 4, 180A—181A (англ.)

Проведены лабор. варки с щелоком различной сульфидности (С) (20, 25, 30 и 35%) с целью изучения физ.-мех. свойств получаемой целлюлозы (Ц). Физ.-мех. свойства определены у небеленых Ц и беленых различными способами (хлоритная одностадийная отбелка, трехстадийная). Наибольшее сопротивление продавливанию наблюдалось при С щелока 35%, наибольшее сопротивление надрыву при С 25—30%, наибольшее сопротивление излому при С щелока 30%, а наибольший предел прочности на растяжение при С 25 и 35%. Сделан вывод, что оптимальная С щелока как для небеленой, так и беленой целлюлозы 25—30%. С. Иванов

24938. **Изучение полуцеллюлозы 2. Отбелка полуцеллюлозы. Симода, Сато, Обути** (セミケミカルパルプに關する研究. 第 2 報. セミケミカルパルプの漂白. 下田功. 佐藤詢一, 大淵陽三), **纖維學會誌**, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1956, **12**, № 6, 385—391 (япон.; рез. англ.)

Отбеливалась полуцеллюлоза (ПЦ) из буковой древесины. Установлено, что наиболее эффективна отбелка H_2O_2 при расходе ее в кол-ве 1% по отношению к целлюлозе. Для повышения степени белизны ПЦ от 40 до 80 рекомендуется трехступенчатая отбелка. При хлорировании (первая ступень) растворялось ~ 70% лигнина, содержащегося в небеленой ПЦ; изменений в содержании пентозанов и других углеводов не наблюдалось; при обработке (ПЦ) р-ром NaOH (вторая ступень) из нее удалялось некоторое кол-во лигнина, пентозанов и других углеводов; в третьей стадии отбелки происходило растворение лигнина и пентозанов, но не других углеводов. Механич. прочность ПЦ, отбеленной по данной схеме, на 20% выше, чем небеленой ПЦ и в два раза выше, чем беленой крафтцеллюлозы. Бумага, полученная из смеси беленых крафт и ПЦ обладает большей прочностью по сравнению с бумагой, полученной из смеси крафт и сульфитной беленых целлюлоз. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 17744. Л. Михеева

24939. **Пожелтение беленой крафтцеллюлозы. Роллисон** (Brightnese reversion of bleached kraft pulps. Rollinson Samuel M.), Tappi, 1955, **38**, № 10, 625—634 (англ.)

Для изучения пожелтения целлюлозы (Ц) нагревали сосновую крафтцеллюлозу, отбеленную по следующей схеме: хлорирование, щел. обработка, обработка гипохлоритом. Исследовано влияние на пожелтение продолжительности стадий обработки, pH гипохлоритной отбелки, конц-ии массы при отбелке, промывки после щел. обработки. Усиленная промывка после щел. обработки и поддерживание высокого pH в течение отбелки гипохлоритом снижает пожелтение Ц. Фракционированная отбеленная Ц (длина волокон, в среднем 0,7 *мм*) желтеет меньше, чем нефракционированная (средняя длина волокон 2,4 *мм*). Присутствие железа увеличивает степень пожелтения Ц. Л. Михеева

24940. **Зависимость между активной кислотностью белящих растворов хлоритов и их окислительными потенциалами. Флис И. Е., Васильева Т. М.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. В. М. Молотова, 1956, вып. 4, 149—156

Приведены результаты потенциометрич. титрований р-ров хлоритов при помощи стеклянного и платинового окислительно-восстановительного электродов, а также результаты измерений окислительных потенциалов этих систем в зависимости от pH (от 11 до 2). Чем кислее среда, тем выше окислительный потенциал; тем при прочих равных условиях с большей интенсивностью должны в ней протекать процессы окисления. Окислительные потенциалы гипохлоритных р-ров в интервале pH 9,5—9 равны окислительным потенциалам хлоритных р-ров в интервале pH 3,5—3, следовательно, окислительная способность этих р-ров при указанных pH должна быть примерно одинакова. Поэтому отбелка целлюлозы хлоритом практически возможна лишь в кислой среде. А. Хованская

24941. **Облагораживание целлюлозы из камыша. Чжэн Ян-лин, Чжан Юй-ин** (蘆漿精製. 鄭延齡, 張毓英), **化學學報**, Хуасюэ сюэбао, 1956, **22**, № 3, 147—155 (кит.; рез. англ.)

Сульфитную целлюлозу (Ц) из камыша (сваренную с к-той на магниевом основании) обрабатывали холодным р-ром щелочи, горячим, к-той и щелочью. После щелоч. обработки содержание α-Ц в Ц повышается, но содержание фурфурола (I) не снижается ниже 5%. Понижение содержания I достигается обработкой 60%-ным р-ром H_2SO_4 (содержание α-Ц при этом также повышается). Обработка Ц горячим р-ром щелочи снижает ее зольность до 0,307%, но эта величина зольности не удовлетворяет требованиям на Ц для искусств. волокна. Комбинированная кислотная и горячая щел. обработки Ц наиболее благоприятны для повышения содержания α-Ц и снижения содержания I в Ц. По сравнению с соломенной Ц, полученной натронным способом в заводских условиях (по способу Jayme and Biefeld), Ц из камыша наиболее устойчива к процессу очистки. Л. Михеева

24942. **К вопросу об алкоголизе целлюлозы. Шарков В. И., Корольков И. И., Крупнова А. В.,** Ж. прикл. химии, 1954, **27**, вып. 3, 319—326

Проведен алкоголиз беленой хлопковой целлюлозы (Ц) при 160° с 1%-ной H_2SO_4 в смесях метилового и этилового спиртов, этилового спирта с водой, метилового спирта с водой и 96%-ного этилового спирта с бензолом, а также алкоголиз мерсеризованной Ц. Установлено, что 1) растворение Ц в среде метанола протекает в 4,8 раза быстрее, а в среде этанола в 3,6 раза быстрее, чем в воде; 2) р-ция алкоголиза Ц в гетерог. среде удовлетворяет ур-нию первого порядка; 3) скорость расщепления Ц в водно-спиртовых средах в присутствии H_2SO_4 увеличивается с увеличением конц-ии спирта; 4) алкоголиз Ц может быть ускорен при замене части спирта неполярными жидкостями, напр. бензолом; 5) характер расщепления целлюлозных макромолекул в условиях алкоголиза аналогичен расщеплению их при гидролизе; 6) скорость алкоголиза Ц в гетерог. среде увеличивается с увеличением ее внутренней доступной поверхности. А. Колосова

24943. **Гетерогенная деструкция целлюлозы. V. Повышение качества вискозной целлюлозы путем гидролиза. VI. Деструкция целлюлозы в вискозном процессе. Клейнерт** (The heterogeneous degradation of cellulose. V. Improvement in the quality of viscose pulps by hydrolysis. VI. Cellulose degradation in the viscose process. Kleinert Theodor N.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 3, 208—215 (англ.)

Кислотный гидролиз (1 час 1%-ной HCl при 35°) вискозной целлюлозы (Ц), содержащей значительные кол-ва высокомолекулярных фракций, значительно

улучшает фильтруемость вискозного р-ра. Для гетерог. препаратов Ц, содержащих недостаточно проваренные волокна, а также для Ц, высушенной при высоких т-рах (т. н. «ороговевшей» Ц), кислотный гидролиз не улучшает фильтруемость р-ров. Вязкость Ц значительно понижается при обработке ее слегка подкисленным р-ром гипохлорита. Обработка 2%-ной суспензии Ц при 40° в течение 2 час. р-рами NaClO с pH 4,5 и 6 (содержание 1, 2 и 3% активного хлора) показала, что поглощение Cl зависит от pH р-ра; при pH 4—6 соглашение Cl постепенно снижается при pH ~ 6 поглощение Cl наименьшее, а деструкция Ц (разрыв цепей) наибольшая. Добавки NaClO (0,5—5% активного Cl) в процессе мерсеризации при 20—50° также повышают деструкцию Ц, причем вязкость последней понижается с повышением конц-ии активного Cl, повышением т-ры и увеличением продолжительности р-ции. Присутствие гемицеллюлозы в мерсеризирующем р-ре (250 *г/л* NaOH и 25 *г/л* гемицеллюлозы) снижает деструкцию Ц в результате окисления гемицеллюлозы. Часть IV см. РЖХим, 1957, 10025. Я. Кантор

24944. **Методы расщепления лигносульфонового комплекса до ванилина. Камалдина О. Д., Массов Я. А., Сапотницкий С. А.,** Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, вып. 75, 97—107

Оптимальные выходы ванилина (I) (5,0—5,4% на лигнин) при щел. обработке лигносульфонатов (ЛС) получают при 160°, модуле (отношение сухого в-ва к общему объему реакционной смеси) (1 : 4—1 : 3, конц-ии NaOH 11,4—14,3% (при общем кол-ве NaOH 40—50% на сухие в-ва ЛС) и продолжительности варки 30 мин. Введение окислителей — O_2, воздуха, $CuSO_4$ или нитробензола (II) (особенно последнего) резко повышает выход I. При щел. окислении в присутствии воздуха при 160°, в течение 3 час. максим. выход I ~ 8%) получают при условии барботажа, интенсивного размешивания и дозировке воздуха ~ 10 *л/час* на 1 *кг* сухих ЛС. Применение II в качестве окислителя увеличивает выход I примерно в 2 раза по сравнению с добавкой $CuSO_4$ или воздуха и в 4—5 раз сравнительно с простым щел. способом; недостатки II как окислителя для ЛС: большой расход щелочи и II, необходимость регенерации II в виде анилина и токсичность побочных продуктов. Доказана целесообразность использования регенерированного Na_2SO_4 для предварительной обработки р-ров ЛС, так как расход NaOH снижается на 20% при щел. варке и на 25% при окислении воздухом. Для промышленного применения наиболее целесообразно щел. окисление ЛС в присутствии воздуха. Ю. Вендельштейн

24945. **Исследование коррозии варочных котлов инженерно-химическим подкомитетом TAPPI. Линц, Бейш, Типл, Шуматов** (Five year investigation of digester corrosion by the TAPPI Chemical Engineering Subcommittee. Lientz J. R., Baisch, Teeple H. O., Shoumatoff N.), Tappi, 1955, 38, № 6, 373—378 (англ.)

Отчет освещает экономич., теоретич. важность вопроса и практич. предложения комитета. Установлено, что коррозия аппаратуры в нормальных условиях процесса варки целлюлозы практически невелика. В процессе щел. варки целлюлозы внутренняя поверхность аппарата покрывается защитными пленками, но они разрушаются вследствие неравномерности т-ры, механич., хим. и электрохим. воздействий. Рекомендуется контролировать процесс коррозии с целью предотвращения явлений коррозии, происходящих в результате отклонений от нормальных условий варки. Л. Михеева

24946. **Быстрый метод определения альфа-целлюлозы в целлюлозе. Блэкмор** (A rapid method for the determination of alpha-cellulose in pulp. Blackmore Kenneth A. E.), Tappi., 1955, 38, № 6, 146A—149A (англ.)

При обработке целлюлозы (Ц) р-ром NaOH берут небольшие навески Ц и встряхивают в спец. аппарате. Встряхивание 0,5 *г* Ц с 15 *мл* 17,5%-ного р-ра NaOH при 20° в склянке с притертой пробкой емк. 60 *мл* производят 150 сек.; отсасывание избытка NaOH после разбавления водой (15 *мл*) — 20 сек.; затем промывают 750 *мл* дистилл. воды при 20° порциями по 100 *мл*. Метод рекомендуется для определения α-целлюлозы в Ц, полученных разными способами и на разных стадиях произ-ва. Л. Михеева

24947. **Определение растворимости целлюлозы в едком натре. Панчиролли** (Determinazione della solubilità in soda caustica delle cellulose. Pancirolli Francesco), Ind. carta, 1956, 10, № 5, 53—58 (итал.)

Описан немецкий и шведский методы определения растворимости целлюлоз в NaOH. Приведена таблица сравнительных результатов определения различных целлюлоз по двум методам. М. Нагорский

24948. **Основная теория подготовки массы. Морден** (Basic theory of stock preparation. Morden R. Burke), Paper Mill News, 1956, 79, № 21, 42, 46, 49—50, 56, 58 (англ.)

Подготовка бумажной массы обусловливается многими факторами: родом волокнистого материала, методом его приготовления, композицией бумаги, применяемым размалывающим оборудованием и методом его работы. Рассмотрены явления, протекающие при размоле: резание, расщепление волокна, фибриллирование и гидратация. В процессе подготовки массы производится роспуск волокнистого полуфабриката на массу; размол (нарастание фибрилляции и жирности массы без существенного укорочения волокна), резание и расщепление волокна, сопровождающиеся укорочением волокна. Описано устройство и действие оборудования для подготовки бумажной массы: роллов, мельниц, жордана, дисковых рафинеров и гидроразбивателей, а также технологич. схемы включения размалывающих аппаратов с соответствующим выбором оборудования. Даны практич. предложения для эффективной подготовки бумажной массы. С. Иванов

24949. **Влияние сушки на молотую массу. Андерсон, Фалин** (The influence of drying on beaten stock. Andersson Olle, Fahlin Bo), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 14, 503—508 (англ.; рез. швед., нем.)

Немолотую, слабо молотую и хорошо размолотую бумажную массу из небеленой сульфитной целлюлозы высушивали различными способами (сушка при 20° и 65%-ной и относительной влажности воздуха, при 105° в сушильных печах и вымораживанием путем погружения в жидкий воздух и под вакуумом при —6°). Затем снова превращали в массу дефибрированием во влажном и сухом состоянии, после чего из такой распущенной массы изготовляли бумагу (Б) на листоотливном аппарате. Анализ образцов Б показал, что прочность ее снижается с увеличением сухости, до которой сушилась Б, и с увеличением степени помола массы. Так, при размоле до 50° ШР и сушке до 100% сухости бумажного полотна происходит максим. снижение прочности Б (35%). Сушка при высокой т-ре дает большее снижение прочности, нежели сушка при низкой т-ре. После сушки замораживанием прочность снижается независимо от степени помола и промежуточной сухости. После сухого дефибрирования происходит полная потеря прочности Б. С. Иванов

24950. **Некоторые вопросы проклейки в ролле картонов и бумаг. Черчилл, Мартин** (Some problems involved in the beater sizing of board and pa-

per. Churchill R. K. Martin N. L.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 3, 236—238 (англ.)

Изложены некоторые вопросы проклейки (образование эмульсий из канифольного клея, влияние на эмульсии добавок алюмината натрия, силиката натрия, pH среды, размеров частиц канифоли и др.) на основе практич. данных бумажных ф-к Канады. М. Нагорский

24951. **Остаточный конденсат, его поведение и удаление из бумагосушильного цилиндра. Уайт** (Residual condensate, condensate behavior, and siphoning in paper driers. White Robert E.), Tappi, 1956, 39, № 4, 228—233 (англ.)

Доказано экспериментально, что физ. состояние конденсата в цилиндре, т. е. скапливание его внизу или кольцевое вращение, зависит от кол-ва конденсата, остающегося в цилиндре, скорости и диаметра цилиндра. Кол-во же остающегося в цилиндре конденсата, в свою очередь, зависит от эффективности конденсатоудаляющей системы, а эффективность последней — от состояния конденсата в цилиндре. Другими факторами, влияющими на эффективность конденсатоудаляющей системы, являются скорость цилиндра, разница в давлении, физ. размеры и расположение сифона. Скорость, при которой конденсат начинает входить в кольцевое вращение, является функцией диаметра и кол-ва остающегося в цилиндре конденсата. Вращающийся сифон действует надежно и эффективно только при кольцевом вращении конденсата. Кол-во остаточного конденсата в цилиндре очень чувствительно к близости наконечника сифона к стенке цилиндра, но менее чувствительно к разности давлений, за исключением случаев работы при высокой скорости машины. Если разница давлений превышает центробежную силу, действующую на конденсат в сифонной трубке, и конденсат находится в кольцевом вращении, скорость машины оказывает малое влияние на кол-во остаточного конденсата в сушильном цилиндре. С. Иванов

24952. **Регулирование влажности. Андерсон** (This is the season for humidity control. Anderson R. M.), Paper, Film and Foil Converter, 1955, 29, № 10, 22—25 (англ.)

Указывается на необходимость регулирования влажности воздуха, в особенности в холодное время года, путем различных способов изменения влажности воздуха (центробежные распылители, увлажнительные камеры, форсунки с пневматич. распылением, камеры с паровым увлажнением воздуха). М. Белецкая

24953. **Исторический обзор и статистика (использования макулатуры). Уэлс, Спирин** (Historical review and statistics. Wells Sidney D., Spearin Walter E.), Tappi Monogr. Ser., 1956, № 16, 1—10 (англ.)

Обзор по использованию макулатуры и методам ее переработки в качестве волокнистого сырья для бумажного и картонного произ-ва. Приведены статистич. данные о потреблении макулатуры в США с 1943 по 1952 г. и о выходе из нее готовой полумассы. С. Иванов

24954. **Сырье в бумажном производстве и перспектива его использования. Эверест** (Changing paper-making fibers and the outlook for their use. Everest D. C.), Paper Ind., 1955, 37, № 2, 152-153 (англ.)

24955. **Регулирование качественных показателей бумаги при выработке на бумагоделательной машине. Иванов С. Н.** (Ovlivňováni jakostních ukazatelů papíru při jeho výrobě na papírenském stroji. Ivanov S. N.), Papír a celulosa, 1956, 11, № 9, 194—196 (чешс.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 73272.

24956. **Гидравлические измерения на бумагоделательной машине. Конструкции напорного ящика и его работа. Мардон, О'Блинс, Райан** (Hydraulic measurements in paper machine Headbox design and operation. Mardon J., O'Blenes G., Ryan J. A.), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 12, 429—440 (англ.; рез. швед., нем.)

Описаны три новые инструмента для измерения давления массы в щели напорного ящика: 1) непрерывный регистрирующий электронный измеритель потока, 2) дистанционно-управляемая трубка Пито и 3) трубка Кресцента. С помощью последнего прибора производится измерение давления в потоке массы посредством прогиба мембраны под влиянием давления с помощью дифференциального трансформатора. Обсуждены результаты измерений давления, произведенных в напорных ящиках открытого и закрытого типа, и отмечена важность таких измерений при изучении работы бумагоделательной машины и при ее конструировании. Приведены другие методы оценки работы напорного ящика и выпускной щели (с помощью бетаметра и др.). С. Иванов

24957. **Успехи в производстве бумаги из багассы. Линь Ао-юань** (蔗渣造紙的新成就. 林奥源), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 1, 40 (кит.)

24958. **Типографская бумага с пониженным содержанием беленой целлюлозы. Белинская Н. И., Николаевская Е. Е., Рубинштейн Р. П.,** Бум. пром-сть, 1956, № 7, 6—8

На машине Мантель выработано, согласно предъявленным технич. условиям, 66 825 *кг* бумаги с пониженным содержанием беленой целлюлозы и повышенным содержанием древесной массы и наполнителя и с несколько сниженными показателями механич. прочности. Полученная бумага испытана в ротационной печати, причем оказалось, что снижение механич. прочности не отражается на нормальной работе машины. Для устранения выявившихся недостатков рекомендуется увеличить показатель гладкости до 60—80 сек. (для уменьшения пылимости) и повысить показатель сопротивления излому в поперечном направлении (во избежание разрывов в готовых книгах). Произ-во бумаги предложенного типа даст большую экономию беленой целлюлозы. Ю. Вендельштейн

24959. **Производство типографской бумаги с пониженным весом. Рубинштейн Р. П.,** Бум. пром-сть, 1955, № 8, 20—21

Описана схема технологич. потока бумагоделательной машины № 3 Советского комбината для изготовления типографской бумаги весом 70 *г/м²*. А. Колосова

24960. **Способ увлажнения тонкой бумаги. Шабалин А. Е.,** Бум. пром-сть, 1956, № 8, 17—18

Увлажнение тонкой бумаги (Б) возможно: с помощью пара на продольно-резательном станке; перед поступлением Б на накат и перед накатом с помощью влажного воздуха, получаемого на спец. оросительной установке. Применение последнего метода позволило повысить влажность Б на ф-ке с 6 до 8%, т. е. примерно на 2%. Приведены схемы трех указанных способов увлажнения. С. Иванов

24961. **О бумаге для глубокой печати. Коценцкий** (O papierze wklęsłodrukowym. Kocięcki Jan), Poligrafika, 1956, № 2—3, 17—20 (польск.)

Данные о типовом составе волокнистой массы, наполнителях и проклейке бумаги, предназначаемой для глубокой печати. Л. Песин

24962. **Применение отечественного масла из плодов сумаха *Rhus succedane* при получении высокосортной копировальной бумаги. Люй Сюй-юн** (利用國產漆蠟試製上等複寫紙. 呂緒庸), 化學世界, Хуасю, шицзе, 1954, 9, № 99, 405—406 (кит.)

24963. **Приготовление глины для производства бумаги. Мак-Керчер, Робертсон** (The prepara-

tion of papermaking clay. McKercher K. A., Robertson G. J.) Proc. Austral. Pulp and Paper Inds. Techn. Assoc., 1954, **7**, 316—342 (англ.)

Приведены характеристики глин, употребляемых в качестве наполнителя при произ-ве бумаги, и методы испытания, разработанные для оценки таких глин. Важными свойствами каолина являются: цвет, способность удерживаться в бумаге, отсутствие кварца, полевого шпата и других тяжелых минералов, а также величина частиц. Описаны з-ды, на которых производится их приготовление (очистка, измельчение и сепарация частиц). М. Шпунтова

24964. Смолы, используемые для поверхностной проклейки бумаги. Россин (Surface sizing resins — a progress report. Rossin E. H.), Tappi, 1956, **39**, № 1, A156—A159 (англ.)

Отмечается возрастающее значение смол, применяемых в произ-ве бумаг, и их влияние на свойства бумаги. Смолы общей ф-лы CH(R) — CH(COOH) — — CH_2 — CH(R), образующие натриевые и аммониевые соли, а также эфиры с вторичным бутиловым спиртом, повышают влагопрочность бумаги и удерживаемость ею пигментов, увеличивают прочность на излом и растяжение. Термореактивные смолы типа мочевиноформальдегидных придают бумаге влагопрочность и ряд других свойств. Л. Михеева

24965. Гидрофильные пластификаторы для бумаги преимущественно Karion F — растворимый (Сорбит — «Merck»). Ротхамель (Hydrophiles Weichmachen von Papier. Unter besonderer Berücksichtigung von Karion F, flüssig (Sorbit «Merck»). Rothamel L.], Allgem. Papier-Rundschau, 1955, № 12, 526, 528, 530—532 (нем.)

Обсуждены свойства и практич. использование различных пластификаторов при произ-ве бумаги (глицерин, глюкоза, сорбит, маннит, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль, полиэтиленгликоль, смеси их с NaCl, $MgCl_2$). Указаны преимущества Karion F растворимого (сорбит), выпускаемого фирмой Мерк. Применение смесей пластификаторов с NaCl обеспечивает бумагам высокую сопротивляемость излому, особенно при использовании Karion F растворимого. Число двойных перегибов у пергамента из небеленой целлюлозы достигает ~17 000. М. Белецкая

24966. Связующие, улучшающие свойства бумаги и связывание волокон. Суонсон (Beater adhesives and fibre bonding the need for further research. A review of the literature. Swanson John W.), Paper-Maker (Engl.), 1956, **131**, № 6, 569—576 (англ.)

Обзор. Библ. 39 назв.

24967. Применение альгина в производстве картона и облицовки. Бартлетт, Магнусон (Algin applications in board and liner manufacture. Bartlett H. W., Magnuson A. L.), Tappi, 1956, **39**, № 4, 214—220, Paper Mill News, 1956, **79**, № 51, 36, 80, 85—86 (англ.)

Описаны хим. свойства альгинатов и их применение в бумажном и картонном произ-ве. Они способствуют улучшению свойств поверхности бумаги, применяемой для всех видов печати; улучшают ее отделку, гладкость и плотность, белизну, однородность; повышают эффективность удержания восков, лаков и р-рителей; увеличивают прочность и сопротивление проникновению воды, крови, масел. Ими модифицируют различные типы покровных материалов, чтобы обеспечить желаемые результаты. С. Иванов

24968. Опыты по замене конопляной костры хлопковой гузой при производстве картона. Чэнь Сянь-да (用棉楷漿代替蔴漿試製版紙. 陳賢達, 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 1, 42 (кит.)

24969. Дефибрер нового типа. Лосев П. П., Бум. пром-сть, 1956, № 8, 27

Описан шестишпиндельный дефибрер, установленный в Скольвине (ПНР) в 1955 г., сконструированный в Теплице. Новый дефибрер имеет более высокую окружную скорость камня и бóльшую поверхность истирания по сравнению со старыми четырехшпиндельными дефибрерами. Уд. расход энергии составляет 1050—1150 *квт-час*, т. е. такой же, как и у цепных дефибреров Фойта, при производительности в два раза большей. Приведена сравнительная характеристика цепных дефибреров Фойта, магазинных и новых шестишпиндельных дефибреров. С. Иванов

24970. Определение поверхностной температуры сушильных цилиндров. Карландер (Einige Bestimmungen der Oberflächentemperatur an Trockenzylindern. Carlander Axel Th.), Das Papier, 1956, **10**, № 17—18, 413—419 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны три новых прибора: 1) STE 100, 2) МКТ 12 и 3) СТЕ 54, при помощи которых возможно изучать процесс сушки бумаги (Б) на бумагоделательной машине (измерение т-ры сушильных цилиндров при их вращении, непрерывный контроль т-р сушильных цилиндров). Первые два предназначаются для измерения т-р неподвижной поверхности, но иногда применяются и для измерения т-р подвижной поверхности, третий предназначен для измерения движущейся поверхности и не соприкасается непосредственно с поверхностью, находясь от нее на расстоянии 1 *мм*. Удаление датчика до 2 *мм* измеряемой поверхности дает ошибку не выше 2°. Электрич. сопротивление датчика т-ры является функцией т-ры и может измеряться в омах или непосредственно градуируется в градусах. При помощи указанных приборов установлено, что т-ра сушильного цилиндра не однородна и окружности и при поступлении на цилиндр Б снижается на 1—2°; т-ра краев сушильных цилиндров выше, чем середина, что и служит причиной пересушки кромок Б на машине. Изучено изменение т-р цилиндров, происходящее при обрывах бумажного полотна, и некоторые другие вопросы технологии сушки Б на машине. С. Иванов

24971. Какая мелованная бумага нужна полиграфической промышленности. Березин Б. И., Бум. пром-сть, 1955, № 10, 20—21

Отмечается необходимость пересмотра ГОСТ 5438—50 на мелованную бумагу, так как в нем недостаточно определены требования к качеству и печатным свойствам бумаги. А. Колосова

24972. Определение влагопрочности бумаг при помощи простого метода окрашивания. Дунлоп (Das Erkennen nassfester Papiere mit Hiefe einer einfachen Anfärbenmethode. Dunlop G. S.), Wochenbl. Papierfabr., 1954, **82**, № 23, 964, 966 (нем.)

При обработке бумаги различными способами р-ром красителя «Ализариновый синий S. A. P. G.» можно определить наличие и характер в-в, придающих ей влагопрочность (животный клей, казеин, мочевиноформальдегидная или меламиноформальдегидная смола). Изложены методы определения. М. Белецкая

24973. Определение белизны бумаги. Роденхёйзер (Bestimmung des Weißgehaltes von Papieren. Rodenhäuser H.), Allgem. Papier-Rundschau, 1956, № 18, 960 (нем.)

Пробу бумаги освещают в аппарате определенным источником света и интенсивность отражаемого света измеряют в сравнении с интенсивностью света, отражаемого от идеально белой поверхности окиси магния. Испытуемый прибор снабжен фотоэлементом и мультиплекс-гальванометром для определения белизны по методу Брехта и Либерта. Приведен рис. прибора и описана методика проведения испытания. Небеленая целлюлоза имеет белизну 64%, а хорошо отбеленная целлюлоза 85%. С. Иванов

24974. **Определение водорастворимых хлоридов и сульфатов в бумаге. Эйнскоф, Бридм** (The determination of water soluble chlorides and sulphates in paper. Ainscough J. R., Rridge F.), World's Paper. Trade Rev., 1956, **145**, № 10, 605, 606, 608, 610, 612, 614, 616, 621 (англ.)

Для точного и быстрого определения хлоридов в бумаге рекомендуется потенциометрич. метод, для определения сульфатов — нефелометрический. Л. Михеева

24975 К. **Очистка макулатуры. Альтери, Брадбери, Брагдон, Клаус, Форсайт, Гудуилл, Хансен, Хайнс, Моррисон, Нелсон, Обер, Палладино, Шенк, Спирин, Стовров, Уэлс, Уэнделл, Уилкинс** (Deinking of waste paper. Altieri A. M., Bradbury R. C., Bragdon C. R., Clouse J. L., Forsythe J. J., Goodwill F. C., Hansen P. B., Hynes R. W., Morrison H. A., Nelson H. E., Ober M. H., Palladino A. J., Schenk H. F., Spearin Walter E., Stovroff H., Wells S. D., Wendell J. W., Jr, Wilkins M. R., Tappi monogr. ser. No. 16. New York, Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1956, 187 pp.) (англ.)

24976 П. **Цианэтиловые эфиры камедей. Мо** (Cyanoethyl ethers of gums. Moe Owen A.) [General Mills, Inc]. Канад. пат. 505623, 7.09.54

Цианэтиловые эфиры камедей, содержащих галактоманнан и глюкоманнан, получают взаимодействием в щел. среде данной камеди (в виде дисперсии) с акрилонитрилом или метакрилонитрилом при т-ре $\sim 20°$ и в соотношениях 2,5—5 молей акрилонитрила на каждое звено молекулы сахара. Е. Зиллер

24977 П. **Способ пропитки и консервирования различных материалов** (Procédé d'imprégnation et de conservation de diverses matiéres) [No Och Domsjo Aktiebolag]. Франц. пат. 1090172, 28.03.55 [Rev. bois, 1956, **11**, № 5, 51 (франц.)]

В качестве пропитывающего и консервирующего средства (особенно для древесины) применяют продукт конденсации окиси алкила с окисью этилена или окисью пропилена, напр. полиэтиленгликоля или одного из его производных. Ю. Вендельштейн

24978 П. **Процесс получения древесной массы** (Pulping process) [Powell River Co Ltd]. Австрал. пат. 167052, 8.03.56

Для снижения расхода энергии при размоле древесины в воду, добавляемую при этом, вводят водорастворимый хим. реагент в твердой или жидкой форме, который ослабляет связь между волокнами без деструкции волокнистой структуры древесины и без снижения качества или белизны размалываемой массы. Г. Брахман

24979 П. **Получение целлюлозной массы. Росс** (Production of cellulose pulp. Ross James H.) [Pulp and paper Research Institute of Canada]. Канад. пат. 523769, 10.04.56

Для получения целлюлозы (Ц) тонко измельченный целлюлозный материал (ЦМ) помещают в автоклав, пропаривают его, вводя смесь водяного пара и воздуха под давл. $\geqslant 2$ *ат*, затем в автоклав накачивают варочную жидкость (ВЖ), погружают в нее ЦМ и варят при заданной т-ре варки и давлении, не меньшем указанного выше. Избыток ВЖ может быть удален после пропитки ею ЦМ. Патентуется также непрерывный способ произ-ва Ц путем постепенного введения в аппарат ЦМ, пара и воздуха и последующего непрерывного накачивания ВЖ под давлением, несколько превышающим давление при пропаривании; в течение варки поддерживают постоянное давление и непрерывно выгружают готовый продукт. Ю. Вендельштейн

24980 П. **Физико-химический способ выделения целлюлоз из растительных материалов и получаемый продукт. Вавалли** (Physico-chemical process for the extraction of celluloses from vegetable materials in general, and a product obtained thereby. Vavalli V. A.). Англ. пат. 733364, 13.07.55

Измельчают волокнистый растительный материал и обрабатывают при 30—50° разб. р-ром окислителя (гипохлорит Na, K, или Ca, Na_2O_2 или H_2O_2, персульфат NH_4 или мета-перборат Na или смеси названных окислителей) в присутствии NaOH или соды и т. п., причем нецеллюлозные составные части извлекаются. Недревесный материал, напр. солому, сорго стебельчатое, стебли и кочерыжки кукурузы, маиса, промывают водой, размалывают, отбирают частицы длиной 3—5 *см*, промывают и размалывают, чтобы разрушить узелки, размять волокна и удалить влагу и воздух, причем можно добавлять небольшие кол-ва окислителя. Древесину дробят на кусочки длиной 2—5 *см*, которые размалывают, предпочтительно после смачивания разб. р-ром окислителя и обрабатывают р-ром гипохлорита Na уд. в. 1,15—1,18 и NaOH, содой и т. п. при pH 9—12; выделяющийся Cl_2 возвращают в процесс, пропуская через массу; выделяющаяся теплота р-ции повышает т-ру до 65°; обработку ведут в течение 1—6 час.; этот срок можно сократить облучением светом. Массу фильтруют, жидкость обрабатывают для регенерации солей и хлорированных соединений, образующихся в процессе р-ции, после чего жидкость можно использовать для обработки последующих партий растительного материала. Сырую целлюлозу промывают водой при 40° в баке с мешалкой для удаления солей и продуктов хлорирования и промывают в роллах, после чего обрабатывают р-ром тиосульфата Na, промывают водой, обрабатывают разб. р-ром соды, промывают водой, фильтруют и сушат. Ю. Вендельштейн

24981 П. **Способ отбелки древесной массы. Гертнер** (Förfarande vid blekning av träslipmassa. Gärtner W.) [Deutsche Gold- und Silber-Scheidenstalt vormals Roessler]. Швед. пат. 151811, 4.10.55

Древесину, предназначенную для изготовления древесной массы, пропаривают в присутствии восстанавливающих средств (в частности сульфитов, гидросульфитов или сернистой к-ты в кол-вах 1—10%, предпочтительно 1—6%, считая на воздушно-сухую древесину), при повышенной т-ре и повышенном давлении; древесную массу, полученную из пропаренной древесины, отбеливают в ваннах, содержащих перекиси — предпочтительно перекись натрия. М. Нагорский

24982 П. **Обессмоливание целлюлозы. Самуэльсон** (Sätt att avhartsa cellulosa. Samuelson H. S.) [Mo och Domsjö AB.]. Швед. пат. 150651, 5.07.55

Обессмоливание древесной целлюлозы, предварительно обесмоленной механич. путем или при щел. разложении целлюлозусодержащего древесного материала, производят щел. обработкой в присутствии неионоактивного детергента. М. Нагорский

24983 П. **Способ обработки целлюлозного материала для сообщения ему огнестойкости и получаемые изделия. Кенага, Эрбел** (Process for treatment of cellulosic materials to impart flame resistance thereto and articles produced thereby, Kenaga Duane L., Erbel Arthur J.) [The Dow Chemical Co.] Пат. США 2725311, 29.11.55

Для снижения воспламеняемости (придание огнезадерживающих свойств) обычного целлюлозного материала его пропитывают 5—40%-ным р-ром *бис*- (ω моногалоидалкил)- ω-моногалоидалканфосфонатом

(в котором алкил и алкан подобны и содержат 2—3 атома C, а галоидом являются Cl или Br) в летучем р-рителе, которого берут соответственно 95—60%; р-ритель нацело удаляют после пропитки.

Ю. Вендельштейн

24984 П. Эфиры органических кислот и целлюлозы (Organic acid ester of cellulose) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 727441, 30.03.55

Эфир органич. к-ты и целлюлозы, полученный в р-ре с применением H_2SO_4 в качестве катализатора, подвергают стабилизации и вызреванию путем нейтр-ции части H_2SO_4 в р-ре после этерификации с помощью щел. соединения щел.-зем. металла, добавлением воды и нагреванием до т-ры и в течение времени, достаточных для отщепления всех сульфо- или серусодержащих групп, нейтр-цией дальнейшей части H_2SO_4 щел. соединением щел. металла и нагреванием р-ра до содержания в целлюлозе (I) желаемого кол-ва ацильных остатков. Процесс применим для получения ацетата, пропионата, бутирата, ацетилпропионата и ацетилбутирата I. В качестве нейтрализующих средств применяют ацетат, карбонат или окись Mg, ацетат, окись или гидроокись Ca, Sr или Ba. Этерификацию I проводят ангидридом органич. к-ты в присутствии не менее 12% по весу (12—17%) H_2SO_4, применяя уксусную или другую низшую алифатич. к-ту в качестве р-рителя. По окончании этерификации прибавляют воду для превращения ангидрида органич. к-ты в к-ту и получения избытка 25—60% воды на вес взятой I, прибавляют соединение щел.-зем. металла для нейтр-ции 54—68% взятой H_2SO_4 с расчетом на оставление 0,8—2% H_2SO_4 на вес I. Воду можно прибавлять в виде разб. водн.-р-ра низшей алифатич. к-ты, содержащей необходимое кол-во соединения щел.-зем. металла. Смесь нагревают при 60—75° в течение 60—150 мин. причем конц-ия H_2SO_4 возрастает в результате отщепления групп, содержащих S; прибавляют ацетат, формиат, пропионат или карбонат Na для нейтр-ции дальнейшего кол-ва взятой H_2SO_4, устанавливая конц-ию ее 1,8—2,2% от веса взятой I. В этой стадии можно прибавлять еще 5—15% воды (на вес I). Вызревание продолжают при 80—90° в течение 50—200 мин. По достижении нужной степени ацилирования оставшуюся H_2SO_4 нейтрализуют ацетатом или карбонатом Na и осаждают эфир I водой или другой жидкостью, не растворяющей его. Каждую из описанных основных стадий обработки можно осуществлять в две или более подстадий.

Ю. Вендельштейн

24985 П. Получение эфиров органических кислот и целлюлозы (Manufacture of organic acid esters of cellulose) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 726428, 16.03.55

Эфир целлюлозы (I) и органич. к-ты в виде волокнистых хлопьев с высоким насыпным весом получают из профильтрованного, не содержащего солей р-ра эфира в низшей алифатич. к-те (содержащей до 4 атомов C в цепи), осаждением водн. жидкостью, не растворяющей эфир и содержащей растворенную соль. Такой жидкостью может быть вода или разб. водн. 5—15%-ный р-р низшей алифатич. к-ты, напр. уксусной, пропионовой или масляной. В качестве соли можно применять сульфат Mg или Na. или ацетат Ca или Mg или нитрат Mg в кол-вах 5—25% от веса осаждаемого эфира I. Соль можно давать во все кол-во осаждающей жидкости или в ее первые порции. Описанный процесс используют для осаждения эфира I из р-ра после этерификации I в присутствии неорганич. катализатора и низшей алифатич. к-ты, растворяющей образующийся эфир I, причем катализатор можно удалить частично или полностью нейтр-цией, превращая в соль и удаляя ее кристаллизацией и фильтрованием; профильтрованный р-р эфира I осаждают водн. жидкостью, содержащей растворенную соль. Напр., I этерифицируют уксусным ангидридом в присутствии H_2SO_4 и CH_3COOH к прозрачному р-ру прибавляют ацетат Mg, растворенный в воде, для превращения непрореагировавшего ангидрида в к-ту и связывания H_2SO_4. Р-р нагревают при 85° до содержания ацетила в ацетил-I $\sim$ 54%, считая на CH_3COOH, и разбавляют 10%-ным р-ром уксусной к-ты до содержания в нем 15% ацетата I, 28% воды и 57% CH_3COOH. Разб. р-р оставляют стоять при 35° до прекращения кристаллизации $MgSO_4$, фильтруют и медленно прибавляют при 50° 52,5% (на вес р-ра) 10%-ного водн. р-ра CH_3COOH, содержащего 10% (от веса этерифицированного р-ра) $MgSO_4$, затем быстро добавляют 97,5% той же к-ты без $MgSO_4$. Ацетат-I осаждается в виде волокнистых хлопьев с насыпным весом (в сухом состоянии) 0,31 *г/мл.*

Ю. Вендельштейн

24986 П. Способ этерификации. Милбрада (Esterification process. Milbrada Edward J.). Канад. пат. 511921, 12.04.55

Патентуется способ получения эфиров низших органич. алифатич. к-т и целлюлозы (I), заключающийся в диспергировании предварительно активированной I в охлажд. от —10° до —20° пропионовом ангидриде, взятом в кол-ве 3,3—4,0 вес. ч. от веса I, и прибавлении к полученной дисперсии при непрерывном размешивании, не допуская повышения т-ры >40°, в течение 30—90 мин. смеси 0,02—013, вес. ч. H_2SO_4 от веса I и 5—8 вес. ч. пропионового ангидрида на 1 ч. H_2SO_4.

Ю. Вендельштейн

24987 П. Получение смешаных карбоновых эфиров целлюлозы (Manufacture, of mixed carboxylic esters of cellulose) [Wacker Ges. fur Elektrochemische Industrie Ges., Dr. A.]. Англ. пат. 729475, 4.05.55

Для получения смешанных карбоновых эфиров целлюлозы, в присутствии катализатора, в р-ре в этерифицирующей среде или в виде суспензии волокон нерастворенной целлюлозы (I) проводят этерификацию при т-ре не выше 65° (предпочтительно при 15—35°), в присутствии надхлорной к-ты (II) в качестве катализатора, пока степень этерификации не достигнет 80%, и заканчивают этерификацию с H_2SO_4 или аналогично действующей к-той, напр. H_3PO_4, добавляя последние в кол-ве, превышающем 2—3 раза кол-во взятой II. Прибавляют II постепенно в процессе этерификации в кол-ве 0,2—0,5% от веса взятой I; H_2SO_4 можно разбавлять частью этерифицирующей жидкости и постепенно прибавлять к ней, одновременно с последними порциями II. Напр. I, предварительно обработанную лед. CH_3COOH при 20°, этерифицируют масляным и уксусным ангидридом в присутствии 0,35% II от веса I. Через 30 мин. прибавляют 0,05% II, через следующие 90 и 120 мин. еще по 0,05% II. Через 60 мин. после прибавления всей II 1% H_2SO_4 разбавляют частью этерифицирующей жидкости и прибавляют к ней при размешивании. Реакционную смесь оставляют на 4 часа, пока она не начнет растворяться в смеси хлористого метилена и метанола, затем отжимают и отмывают ацетобутират I от к-ты. В другом примере, после добавления 0,35% II, прибавляют после обработки в течение 3 час. еще смесь масляного и уксусного ангидрида, содержащую 1% H_2SO_4 от веса I, оставляют на 4 часа и выделяют ацетобутират I из смеси.

Ю. Вендельштейн

24988 П. Ацетосорбат целлюлозы (Cellulose acetate sorbate) [Hercules Powder Co.]. Австрал. пат. 160704, 3.02.55

Патентуется устойчивый к действию органич.

р-рителей продукт из смешанного эфира целлюлозы и уксусной и сорбиновой к-т в смеси с полифункциональным диенофильным соединением; патентуется также способ получения нерастворимого ацетосорбата целлюлозы. Е. Зиллер

24989 П. **Производные целлюлозы, содержащие морфолиновую группу. Симор, Уайт, Кершен** (Cellulose derivatives containing a morpholine group. Seymour George W., White Blanche B., Kirshen Howard R.) [Celanese Corp. of America]. Канад. пат. 519658, 20.12.55

Для получения производного целлюлозы (I), содержащего в качестве заместителя морфолиновую группу, связанную с молекулой I через атом N (напр., морфолинилацетил-I), нагревают органич. сульфоксиэфир I с морфолином до замещения сульфонилокси-группы морфолинилом. Напр., тозилоксиэфир I растворяют в морфолине и нагревают р-р при 50—100° в течение 1—3 час. Ю. Вендельштейн

24990 П. **Способ получения смешанных эфиров целлюлозы и низших жирных и дикарбоновых кислот. Мам, Крейн** (Method for the manufacture of mixed cellulose esters of lower fatty acids and dicarboxylic acids. Malm Carl J., Crane Carlton L.) [Eastman Kodak Co.]. Канад. пат. 519426, 13.12.55

Целлюлозу этерифицируют ангидридом низшей жирной к-ты, напр. уксусным ангидридом, в присутствии катализатора H_2SO_4; гидролизуют полученный таким образом ацетат целлюлозы в том же р-ре, прибавляют ангидрид низшей жирной к-ты, напр. уксусный, для обезвоживания, затем ангидрид дикарбоновой к-ты, напр. фталевый, и ацетат Na в кол-ве достаточном для нейтр-ции присутствующей неорганич. к-ты и этерифицируют ацетат целлюлозы до введения желаемого кол-ва групп дикарбоновой к-ты, напр. фталевой. Ю. Вендельштейн

24991 П. **Обработка эфиров целлюлозы** (Treatment of cellulose esters) [Hercules Powder Co.]. Англ. пат. 736964, 14.09.55

Термическую цвето-устойчивость нерастворимых в воде эфиров целлюлозы (I) карбоновых к-т (включая смешанные сложные и простые-сложные эфиры, в молекуле которых число сложноэфирных групп превышает число групп простых эфиров), получаемых в присутствии H_2SO_4 в виде водн. суспензий с pH ниже 7, улучшают отбелкой I неорганич. хлоритом, растворимым в воде. Конц-ия I в виде гранул или хлопьев в суспензии 7—15 вес. %; pH суспензии 3—6, предпочтительно 4—5, устанавливают с помощью CH_3COOH, H_3PO_4 или производного H_3PO_4, водн. р-р которого имеет pH 7. Смесь нагревают до 75—130° под давлением и прибавляют 3—5%-ный водн. р-р хлорита при размешивании в течение 0,5—6 час., предпочтительно 1—3 час. Отбеленный I отсасывают и промывают водой. Хлорит, напр. растворимого в воде щел. или щел.-зем, металла или NH_4, вводят в кол-ве 0,001—0,015 ч. на 1 ч. I. Отбелку можно проводить пропусканием ClO_2 в водн. суспензию I при $pH > 7$, но < 9, до образования хлорита и последующим подкислением одним из перечисленных выше в-в до желаемого pH ниже 7. Отбелку I можно проводить в любой стадии его произ-ва после осаждения добавлением воды к реакционной этерифицирующей смеси, напр. отбеливают суспензию I, образовавшуюся при предварительной промывке I водой после осаждения, причем суспензия удерживает достаточное кол-во CH_3COOH или другой к-ты для установления нужного pH. Напр., 3000 вес. ч. ацетилцеллюлозы (полученной с H_2SO_4 в качестве катализатора) в виде 14%-ной суспензии в воде отбеливают 1 час. при 95° 6,5 ч. хлорита Na, отсасывают и промывают обычным способом. В других примерах водн. суспензии ацетилцеллюлозы при pH 4, установленным с помощью H_3PO_4, отбеливают при 90—95° в котлах из нержавеющей стали (коррозии не наблюдается) 350, 700 и 1400 ч. хлорита Na на 1 млн. ч. суспензии. Ю. Вендельштейн

24992 П. **Обработка таллового масла алкиленоксидами.** (Treating tall oil with alkylene oxides) [Hollingshead Corp. R. M.]. Англ. пат. 721778, 12.01.55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2943, 665 (англ.)]

Талловое масло облагораживают обработкой окисью этилена или пропилена, вначале при т-ре 175—230° и давл. 155 *кг/см*^{2}, с последующим повышением т-ры до 290—350° и давл. до 195—225 *кг/см*^{2}; стерины и неомыляемые компоненты лучше удалять заранее. Получаемые продукты можно использовать в качестве гидравлич. жидкости. М. Гольдберг

24993 П. **Способ изготовления копировальной бумаги с покрытием, препятствующим ее скручиванию, и бумага, изготовляемая по этому способу. Зонне** (Förfarande för framställning av karbonpapper, försedda med ett papperets krusning förhindrande skikt och enligt förfarandet framställt karbonpapper. Zonne I.) [Talens & Zoon N. V.] Швед. пат. № 151906, 11.10.55

Обратную сторону копировальной бумаги покрывают слоем, содержащим не менее одного из следующих в-в: квасцы, сульфат алюминия или формальдегид, препятствующим скручиванию бумаги. М. Нагорский

См. также: Определение фенолов в неводной среде 23529. Новая капельная р-ция на формальдегид 23536. Определение альдегидов в уксусной к-те 23538. Техника безопасности: заболевание раком у рабочих, занятых в произ-ве пиролиза древесины 25615. Синтез ментена-1-7 23114. Очистка d-лимонена и β-пинена 23126. Изомеризация d Δ^3-карена при т-ре $< 250°$ 23127. Озонолиз α-пинена 23128. Терпеновые пластификаторы 24772. Метанолиз и гидролиз хлоп. целлюлозы 23290. Гидролиз целлюлозы в фосфорной к-те 23291. Химия гемицеллюлозы 23316. Полисахариды, содержание маннозы 23319. Методы определения: фурфурола 25140; деструкция целлюлозы из эспарто 23222. Св-ва полисахаридов окисленных йодной к-той 23317; бумага для фотографич. катушечной пленки 24649. Методы определения: CuO и MgO 23406; TiO_2 в бумаге 23423

ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

Редактор *В. А. Деревицкая*

24994. **Синтетические текстильные волокна. Швейцер** (Die synthetischen Textilfasern. Schweizer Rudolf), Leben und Umwelt, 1956, **12**, № 10-11, 217—226 (нем.)

Популярный обзор. А. Волохина

24995. **Синтетические волокна. Михайлов** (Синтетични предивни влакна. Михайлов Иван), Природа (Бълг.), 1956, **5**, № 3, 23—27 (болг.)

Краткий обзор строения, свойств и методов получения синтетич. волокон различных групп: виниловых (PeCe, виньон, саран и др.), акриловых (орлон, креслон), полиамидных (найлон, капрон), полиэфирных (терилен). Даны сравнительные таблицы физических свойств синтетических и натуральных волокон. З. Бобырь

24996. Новые синтетические волокна. Луканов (Нови синтетични влакна. Луканов Т.), Лека промишленост, 1956, 5, № 7, 13—17 (болг.)

Рассмотрены способы получения, свойства и области применения некоторых новых синтетич. волокон. Волокно рилсан получают из поликонденсата 11-аминоундекановой к-ты (получаемой из рицинового масла), т. пл. 185°, прочность 4,0 *г/денье*, разрывное удлинение до 22%, волокно отличается высокой хим. устойчивостью и самыми высокими среди полиамидов электроизоляционными свойствами. Волокно эфтрелон (ГДР) получают из сополимера гексаметиленадипамида с капролактамом в отношении 9 : 1, его т. пл. 237°, относительно устойчиво к O_2, можно вести полимеризацию непрерывным методом. Волокно ветрелон получают из сополимера 43% капролактама с 57% гексаметилентерефталата, оно имеет небольшой уд. вес, термостойко, похоже наощупь на шерсть. Волокно энант — советское полиамидное волокно, исходным сырьем для которого служит C_2H_4. Волокно виньон различных марок, сополимер акрилонитрила с винилхлоридом и акрилан, сополимер акрилонитрила с винилацетатом и винилпиридином. Акрилонитриловые волокна отличаются высокой хим. устойчивостью, малой усадкой в кипящей воде (акрилан на 1,5—1,7%), высокими механич. свойствами.

З. Бобырь

24997. Модификация свойств волокнообразующих синтетических высокополимеров. Кудрявцев Г. И., Текстильная пром-сть, 1956, № 7, 22—26

Обзор работ в области хим. модификации синтетич. волокнообразующих полимеров. А. В.

24998. Современное полиэтиленовое волокно. Часть I. Эрлик (Polyethylene fiber today. Part I. Erlich Victor L.), Mod. Text. Mag., 1956, 37, № 5, 33, 46—48 (англ.)

Получение и свойства полиэтиленового волокна.

А. В.

24999. Три класса синтетических волокон. Нагар (Three families of fibres. Data concerning synthetic fibres. Nagar P. S.), Brit. Rayon and Silk J., 1955, 31, № 370, 68 (англ.)

Данные о масштабах произ-ва волокон найлон, орлон, терилен и штапельного волокна дакрон в Америке и Англии. Кратко описаны основные стадии процесса получения гексаметилендиамина, адипиновой к-ты, соли АГ и технологич. процесс получения смолы найлон. Ю. Васильев

25000. Целон — новое волокно фирмы «Celanese». Найт («Celon». The new «Celanese» fibre. Knight A. R.), Fibres, 1956, 17, № 5, 150—153 (англ.)

О связи между физ-мех. и физ.-хим. свойствами волокна целон (полиамидное волокно на основе -капролактама) и особенностями технологии его произ-ва, а также свойствами готовых изделий из этого волокна. А. Волохина

25001. Получение синтетического волокна из полиэтилентерефталата (По материалам иностранных журналов). Покровский В. А., Текстильная пром-сть, 1956, № 10, 27—29

Обзор. Общие сведения о хим. строении и основных этапах получения волокна терилен. Библ. 11 назв.

А. Пакшвер

25002. Проблема крашения полиамидного волокна рильсан. Цубер, Барон (Färberische Probleme bei der Polyamidafaser «Rilsan». Zuber A., Baron A.), Melliand Textilber., 1956, 37, № 7, 822—828, Diskuss., 828 (нем.; рез. англ., франц. исп.)

Приводится схема получения полиамидного волокна рильсан из касторового масла и сравниваются хим., физ. и механич. свойства этого волокна и волокон найлон и перлон. Излагаются способы окрашивания волокна рильсан в чистом виде (обычным способом и в массе), а также в смеси с другими волокнами различными типами красителей. А. Волохина

25003. Химические волокна на основе полиэфиров диолен и тревира. Их история, получение, свойства и области применения.— (Chemiefasern auf Polyesterbasis Diolen und Trevira. Ihre Geschichte, Herstellung, Eigenschaften und Einsatzgebiete.—), JVC Reihe, 1956, № 18, (нем.)

Диолен — полиэфирное волокно на основе полиэтилентерефталата, выпускаемое в ФРГ фирмой Vereinigte Glanzstoff-Fabriken 176. Тревира — подобное же волокно, выпусакемое также в ФРГ фирмой Höchst. А. Волохина

25004. Новое в производстве найлона 66 и 610. Таллис (Developments in nylon 66 and 610 fibres. Tallis H. C. H.), Text. Manufacturer, 1956, 82, № 979, 341—342; Text. Weekly, 1956, 56, № 1473, 1656, 1658 (англ.)

Основная трудность при крашении найлона 66 в массе заключается в выборе красителей стойких при т-ре 285—290°. Большое внимание уделено получению черного штапеля при помощи сажи. Установлено, что сажа агрегируется в расплаве, затрудняя фильтрацию, а также холодную вытяжку волокна (В). В, окрашенное сажей, имеет пониженную прочность и меньший коэфф. динамич. трения. С целью повышения выбираемости кислотных красителей найлоном 66, вместо кислых стабилизаторов были использованы щел., N-алкилморфолины и N-аминогексилпирролидин. Выбираемость повышается вдвое за счет увеличения кол-ва основных групп. Качество В не ухудшается. Найлон 66 может быть получен также в виде В некруглого сечения, напр.,— овального или треугольного. Для этого необходимо применять полимер с более высокой вязкостью расплава, что достигается путем увеличения мол. веса. В некруглого сечения отличаются повышенной жесткостью. Исследования найлона 610 показали, что упругие свойства близки к шерсти и значительно выше, чем у найлона 66. С. Савина

25005. О формах поперечных срезов вискозных волокон. Выджицкий, Циховский (O kształtach przekrojów poprzecznych włókien wiskozowych. Wydrzycki S., Cichowski Z.), Przem. chem., 1956, 12, № 8, 456—462 (польск.; рез. русск., англ.)

Приведены результаты исследования влияния зрелости вискозы и состава коагуляционной ванны (содержание H_2SO_4, Na_2SO_4, $ZnSO_4$) на форму поперечного среза сформованного волокна. Отмечено, что форма поперечного среза волокна зависит, в первую очередь, от свойств поверхностной пленки волокна в процессе формования и от отношения скорости падения пластичности этой пленки к скорости коагуляции средних слоев вискозной струи. Рекомендуется использовать определение формы поперечного среза получаемого волокна в качестве дополнительного метода контроля процесса формования волокна.

Л. Песин

25006. Определение общего содержания серы в вискозе. Клейнерт (Zur Gesamtschwefelbestimmung in Viskose. Kleinert Th. N.), Textil-Rundschau, 1956, 11, № 7, 402—403 (нем.)

Исследованы причины получения завышенного общего содержания S в вискозе при определении по методу окисления H_2O_2 по сравнению с результатами определения в виде $BaSO_4$ или оттонкой CS_2 и H_2S после разложения вискозы к-той. Установлено, что чем больше содержится в вискозе гемицеллюлозы при всех прочих равных показателях, тем выше процент S, определенный методом окисления, вследствие образования продуктов окисления, особенно

низкомолекулярных органич. к-т. Учитывая простоту и малую продолжительность определения S путем окисления H_2O_2, незначительный процент завышения результатов даже при большом содержании гемицеллюлозы в вискозе и возможность введения поправочных коэфф. для отдельных произ-в, метод может быть рекомендован для практич. целей. Р. Неймач

25007. **Изменение физико-механических свойств капроновых нитей в некоторых процессах термостабилизации. Матуконис, Мартиненас** (Kaprono fizikinių-mechaninių savybių pakitimas kai kuriuose terminės stabilizacijos procesuose. Matukonis A., Martinenas B.), Kauno politechnikos Inst. Darbai; Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1955, 4, 103—119 (лит.; рез. русс.)

Экспериментальные данные о влиянии различных параметров термич. стабилизации на усадку, прочность, удлинение и эластич. свойства капроновых нитей. А. Волохина

25008. **Классификация штапельных вискозных волокон хлопчатобумажного типа на основе физико-механических показателей. Ружицкий** (Klasyfikacja włókien ciętych wiskozowych typu bawełnianego w oparciu o wskaźniki fizyko-mechaniczne. Różycki A.), Przem. włókienniczy, 1956, **10**, № 7 Biul. Inst. włokinnictwa, 13 (польск.)

Краткая информация о состоянии работ по классификации штапельных вискозных волокон в лаборатории отдела технологии хлопчатобумажных волокон Польского текстильного ин-та. Л. Песин

25009. **Влияние поверхностноактивных веществ при получении вискозного раствора и формовании из него волокна. IV. Элёд Гётце, Раух** (Untersuchungen über die Wirkung grenzflächenaktiver Verbindungen bei der Herstellung und Verspinnung von Viskose. IV. Elöd E., Götze K., Rauch H.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1955, № 12, 818—819 (нем.)

Подводится итог ранее опубликованным работам (сообщение III см. РЖХим, 1956, 45174). Важнейшим фактором, улучшающим процессы получения вискозного р-ра и формования из него волокна в присутствии поверхностноактивных добавок, является снижение поверхностного натяжения при условии хорошей растворимости добавок в среде, к которой они добавляются. Добавки, стойкие в сильнощел. среде во время мерсеризации, улучшают фильтрацию вискозы, а добавки, хорошо растворимые и стойкие в вискозном р-ре, улучшают прядомость вискозы. Большинство добавок к вискозе вызывает образование устойчивой пены во время обезвоздушивания, некоторые из них повышают прозрачность вискозы. Добавление устойчивых к действию щелочи поверхностноактивных в-в к исходной целлюлозе или к мерсеризационной щелочи до ксантогенирования ускоряет процессы предсозревания щел. целлюлозы и ксантогенирование и позволяет снизить кол-во CS_2. Добавление этих же в-в к вискозе не улучшает условий вытягивания нити в ванне и разрывной прочности волокна, но повышает проскальзывание волокон во время прядения. Стойкие в кислой среде поверхностноактивные в-ва ускоряют разложение ксантогената в нити и предохраняют от образования молочных пятен на волокне. Многие из этих в-в снижают засоряемость фильер. А. Пакшвер

25010. **Механические свойства синтетических волокон. Копкин А. А., Кудрявцев Г. И.**, Текстильн. пром-сть, 1956, № 6, 26—32

Обзор свойств синтетич. волокон, в частности: прочность, удлинение, кривые нагрузка-удлинение, модуль эластичности, устойчивость к многократным деформациям, истиранию и термо-механич. свойства, а также перечень наиболее распространенных волокон и ассортимент вырабатываемой из них продукции. Библ. 11 назв. З. Зазулина

25011. **Изготовление ультратонких микросрезов для структурных исследований вискозного волокна. Кассенбек** (Application de l'ultra-microtomie l'étude de la structure fine des fibres de rayonne viscose. Kassenbeck P.), Bull. Inst. Text. France, 1956, № 61, 7—15 (франц.; рез. англ.)

Для электронномикроскопич. исследования микроструктуры вискозных волокон необходимо изготовление тонких микросрезов толщиной в 100—300 A. Для этого предлагают приготовить обычные микросрезы толщиной в 30—60 μ (с помощью ручного микротома). Затем пучок волокон погружают в смесь 50% метилметакрилата и 50% нестабилизированного бутилакрилата в стаканчике из органич. стекла, медленно вращающемся (60 об/мин). Одновременно жидкость подвергается действию переменного (50 пер/сек) электрич. тока высокого напряжения (3000—4000 *в*). При этом все волокна ориентируются в силовом поле. Затем, нагревая стаканчик, полимеризуют смесь акрилатов и получают твердый цилиндрик, внутри которого в строго ориентированном положении заполимеризован пучок волокон. Делают вторичный срез микротомом, при этом толщина срезов составляет 100—300 A. Для исследования микросреза органич. стекло удаляют с помощью хлороформа и обрабатывают волокна для усиления контрастности снимков соединениями Au или Cr (тонкие пленки в высоком вакууме). Этим способом были получены ультрамикросрезы различных вискозных волокон. При этом очень хорошо видны различия в плотности и строении внутренней и поверхностной части волокна. А. Пакшвер

25012. **Анализ смеси белковых и небелковых волокон при помощи гипохлорита натрия. Друс** (The analysis of mixtures of protein and noh-protein fibres by means of sodium hypochlorite. Druce Edward), J. Text. Inst. Trans., 1956, **47**, № 4, T202—T203 (англ.)

Исследована методика колич. определения белковых волокон (природных и искусств.) в смеси с небелковыми, по которой белковые волокна растворяют в 1 н. р-ре NaOCl, содержащем 5 *г/л* NaOH, для чего 0,3—0,5 *г* испытуемого образца помещают в 50 *мл* указанного р-ра и перемешивают в течение 15 мин. В случае шелка диких шелкопрядов продолжительность перемешивания 30 мин. Затем фильтуют через стеклянный фильтр № 2, промывают 50 *мл*, того же р-ра, холодной водой, 0,5%-ным р-ром CH_3COOH и водой, сушат при 110° и взвешивают. В случае волокон викара применяются 1 н. р-р NaOCl в 4%-ном р-ре NaOH, продолжительность растворения при перемешивании 30 мин. После фильтрации через стеклянный фильтр № 2 остаток промывают водой, еще раз обрабатывают 50 *мл* гипохлоритного р-ра в течение 30 мин. и обрабатывают так же, как остальные белковые волокна. Даются поправочные коэфф. на сухой остаток для хлопка сырца — 1,03 и вискозного волокна в случае волокна викора — 1,01. Способ не пригоден при наличии в смеси ацетатного волокна. А. Волохина

25013. **Кинетика продольного набухания вискозного шелка. Жоли** (Cinétique de gonflement axial de la rayonne viscose. Joly Jean), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 14, 1529—1531 (франц.)

Измерялось и фотографировалось продольное набухание вискозного волокна в воде и в щелочи. Исследовалось нормальное волокно и волокно, предварительно деформированное. Полученные кривые могут быть графически разложены на две или три кривые, которые показывают, что во время набухания происходит одновременно два или три самостоятельных

процесса набухания и сокращения волокна. С. Савина
См. РЖХим, 1955, 53859.

25014. О ремнях из полиамидов (найлон, перлон и т. д.) Плёц [Sur les courroies en polyamides (nylon — perlon — etc.] Ploetz Th.), Usine belge, 1956, 33, № 1457, 9 (франц.)

Ремни, изготовленные из синтетич. волокон (перлон, найлон,), обладают следующими свойствами: постоянная длина, даже при значительных колебаниях т-ры и влажности; повышенная прочность на разрыв, достигающая 2000 *кг/см²*; почти абсолютная прочность к истиранию; удобный и быстрый способ соединения концов без применения каких-либо материалов и скрепок. Р. Нейман

25015. Ткани из синтетического волокна для самолетов, пропитанные полиакриловыми смолами. Карсон, Робертсон (Synthetic fabric-acrylic resin impregnates for aircraft canopy edge attachments. Carson W. G., Robertson E. N.), Aeronaut. Engng Rev., 1955, 14, № 3, 44—49 (англ.)

Физико-механические свойства пропитанных полиакриловыми смолами тканей, применяемых для изготовления плоскостей и других частей самолетов. А. Пакшвер

25016 К. Свойства и применение синтетических и искусственных волокон (Caracteristici şi posibilităţi de utilizare a fibrei sintetice şi artificiale., Inst. docum. tehn., Bucureşti, 1956, 111 p., il., Litogr.) (рум.)

25017 П. Способ приготовления полиакрилонитрила с повышенной растворимостью для производства формованных изделий, в частности штапельного волокна и волокна бесконечной длины. Брёйерс, Дуда (Verfahren zur Herstellung eines Polyacrylnitrils von verbesserter Löslichkeit für die Erzeugung geformter Massen, insbesondere Fasern und Fäden. Breuers Wilhelm, Duda Ursula), Пат. ГДР 10592, 17.10.55

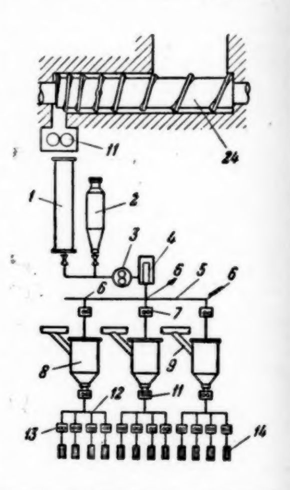
Способ приготовления полиакрилонитрила с улучшенной растворимостью, включающий полимеризацию акрилонитрила в присутствии диспергаторов и H_2O_2 или редокси-систем в качестве катализаторов полимеризации при т-ре$\geqslant$70°, желательно $>$ 75°. Полученный полиакрилонитрил при $\sim$ 20° плохо растворим и незначительно набухает. Но при нагревании до 70—100° он переходит в р-р. При этом не образуется комочков и сгустков полимера. Напр.: 600 *ч.* воды или 1 *ч.* соли сульфокислоты жирного ряда нагревают со 100 *ч.* акрилонитрила, полученного из этиленциангидрина, в закрытом сосуде при перемешивании до 75°. После добавки 6—10 ч. 30%-ной H_2O_2 смесь нагревают 5—10 час. при этой т-ре. Полиакрилонитрил выпадает в виде тонкозернистого продукта, который отфильтровывают, промывают водой и сушат. Порошок растворим полностью в диметилформамиде при 70—100°, а при $\sim$ 20° в смеси с диметилформамидом образует устойчивую в течение $>$ 24 час. пасту. Полимер с аналогичными свойствами получают при нагревании 1000 ч. воды и 100 ч. акрилонитрила в присутствии 0,2 ч. $(NH_4)_2S_2O_8$ и 0,4 ч. $NaHSO_4$ при 80° в течение 3—5 час. Если т-ру полимеризации снизить до 40°, то получают полиакрилонитрил, образующий в диметилформамиде при $\sim$ 20° прозрачный гель. А. Волохина

25018. П. Способ производства сополимеров (Procédé pour la production de copolymères) [Badische Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1107300, 3.08.55 [Bull. Inst. text. France, 1956, № 60, 137 (франц.)]

Для получения сополимеров применяют 70—95 ч. акрилонитрила с 3—15 ч. ненасыщ. амида и 1—15 ч. ненасыщ. кетона. В качестве амидов рекомендуются: амид акриловой и метакриловой к-ты и их соответствующие производные, замещенные моно-N-алкилрадикалами, напр. анилид акриловой к-ты, моно-этиланилид акриловой к-ты и соответствующие амиды кротоновой, малеиновой и фумаровой к-т; в качестве кетонов: винилметилкетон, винилфенилкетон, метилизопропенилкетон. Сополимеризация осуществляется преимущественно в водн. среде при такой конц-ии мономеров, что они полностью растворены в воде. Полимеризация может быть ускорена при добавке перекисных соединений, растворимых в воде, или органических. Полимеризацию проводят обычно или непрерывно при т-ре 20—70° в присутствии инертного газа, предпочтительно при pH 7,5 и 8,5. Получаемые нити отличаются вполне определенным пределом удлинения, большим сопротивлением к истиранию и хорошей способностью к накрашиванию. Р. Нейман

25019 П. Получение поликапроамида и формование волокна (Production and spinning of polyamides from caprolactam) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.] Англ. пат. 731664, 15.06.55

Полимеризация капролактама (I) осуществляется либо непрерывно в трубе (*1*), либо периодически — в автоклавах (*2*). Расплавленный полимер продавливается насосом (*3*) через фильтр (*4*) и затем другим насосом (*7*) — в сосуд (*8*), в котором расплав выдерживается под вакуумом при т-ре, равной т-ре полимеризации для удаления паров I. Создание вакуума и отсос паров I производится через линию (*9*). Постоянный уровень расплава в этом сосуде поддерживается автоматически при помощи поплавкового устройства, связанного с подающим насосом (*7*). Поплавок должен плавать на поверхности расплава и быть тяжелее пены, образующейся над расплавом при обезвоздушивании и удалении паров I под вакуумом. Для лучшего обезвоздушивания и удаления паров I расплав в сосуд целесообразно подавать тонкими струйками или давая ему стекать по спиральному желобу. Из сосуда расплав отводится шнеком с быстро уменьшающимся шагом винта (*24*), что способствует удалению пузырьков газа из расплава, и насосом (*11*) подается на секцию прядильных мест. На каждом прядильном месте имеется насос (*13*), подающий расплав к фильере (*14*). Напр., полимеризация I проводится в автоклаве в присутствии 10% H_2O и 0,28% CH_3COOH при 260° и при удалении паров H_2O. Полученный расплав, содержащий 11—12% мономера, под давл. 4—5 *атм*, создаваемым сжатым N_2, передавался в сосуд для отгонки мономера под вакуумом в течение 30 мин. при 250°. Сформованное волокно содержало 2—3% I. В другом примере полимеризация I в присутствии 1% H_2O и 0,27% CH_3COOH проводилась непрерывно в трубе, имеющей 3 зоны, нагретые до 180, 240 и 260°. Время полимеризации 20 час. Расплав также содержал 11—12% мономера.



Дальнейшее движение расплава происходило по указанной выше схеме. Ю. Васильев

25020 П. Нити из сополимера акрилонитрила и стирола и процесс их производства. Зайберт (Acrylonitrile-styrene copolymer filaments and process of producing same. Zubert Walter J.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2721785, 25.10.55

Сополимер акрилонитрила и стирола (4 : 1) получают сополимеризацией акрилонитрила и стирола в водн. эмульсии в присутствии неорганич. катализатора при ≤ 75°. Сополимер растворяют в диметилформамиде, причем конц-ию р-ра регулируют так, чтобы его вязкость составляла 300—1000 *пуаз.* Из полученного р-ра формуют волокно в водной ванне; при этом содержание диметилформамида в полученных нитях понижается по сравнению с исходным р-ром на 50—80 вес.%, а вода, проникая в волокно, образует гелеобразные с поверхности нити с разрывной прочностью ≥ 0,1 *г/денье.* При прохождении через горячую зону выпаривания с т-рой ~ 130—150° содержание диметилформамида в нитях падает до 8 вес. % и прочность волокна повышается до ≥ 0,5 *г/денье.* После этого нити вытягивают в зоне с т-рой ~ 140—175° на 250—1400%. М. Лурье

25021 П. Формование волокна из полимеров и сополимеров акрилонитрила (Production of artificial threads, fibres, filaments and the like) [Courtaulds, Ltd]. Англ. пат. 729472, 4,05.55

Формование волокна (В) из водно-солевых прядильных р-ров полиакрилонитрила, содержащих некоторое кол-во водорастворимого разбавителя, производят в водн. прядильную ванну, содержащую ту же соль и разбавитель и в тех же соотношениях, что и в прядильном р-ре. Такими солями являются роданиды щел., щел.-зем. металлов, аммония и гуанидина, LiBr, LiJ, NaJ, $ZnCl_2$. Содержание соли в растворяющей смеси ≥35 вес. %. В качестве разбавителей используют водорастворимые алифатич. соединения, содержащие ≤ 6 атомов С и не менее одной спиртовой группы, напр. CH_3OH, C_2H_5OH, монометиловый или моноэтиловый эфир этиленгликоля, этиллактат. диацетоновый спирт, а также ацетон или ацетонитрил. При формовании для поддерживания постоянной конц-ии солей и разбавителя в прядильной ванне, в ванну непрерывно добавляют воду с определенной скоростью. При использовании в качестве разбавителя CH_3OH отработанную прядильную ванну выпаривают (обычно под вакуумом), при этом сначала отгоняется CH_3OH, а затем вода. Упаренный р-р после добавления соответствующего кол-ва разбавителя может служить р-рителем для полиакрилонитрила. Сформованное В может быть подвергнуто в резаном виде или в жгуте термообработке в условиях свободной усадки с целью придания В извитости. Блестящее В получают, производя сушку В на нагретых роликах. Если же на роликах проводить лишь подсушку В, а затем досушивать его при ~ 20°, то после придания В извитости оно становится матовым. В одном из вариантов для формования В применяют 15%-ный р-р сополимера акрилонитрила (94%) и метилакрилата (6%) с мол. в. 100 000. Р-рителем является смесь, содержащая 27,5 ч. H_2O, 27,5 ч. CH_3OH и 45 ч. NaCNS. В формуют в прядильную ванну, содержащую 80 объемн. ч. воды и 20 объемн. ч. растворяющей смеси при 5°. Сформованное В промывают, вытягивают в среде пара на 1000% и сушат. Сухое В пропускают через зону, нагретую до 350°, где происходит усадка В на 5%. Ю. Васильев

25022. П. Формование полиакрилонитрильного волокна. Абби (Production of polyacrylonitrile filaments and films. Abbey A.) [Dow Chemical Co.] Англ. пат. 732007, 15.06.55

При формовании волокна (В) и других изделий из водно-солевых р-ров сополимеров, содержащих 85% акрилонитрила, свежесформованное набухшее В, находящееся в пластич. состоянии и еще содержащее некоторое кол-во водн. р-ра соли, обрабатывают водой в присутствии какой-либо водонерастворимой ионообменной смолы, способной связывать ионы соли, содержащейся в В, в результате чего конц-ия соли в В значительно снижается. Этот процесс может быть осуществлен как до, так и после вытягивания В. В качестве водонерастворимой катионообменной смолы (I) применяют сульфированные поливиниларилы; в качестве анионообменных смол (II) предложены четвертичные аммониевые производные поливиниларилов. Наиболее подходящими поливиниларилами являются сополимеры стирола с небольшим кол-вом дивинилбензола. Напр., формование В проводят из 7%-ного р-ра полиакрилонитрила в водно-солевой смеси (45% $ZnCl_2$, 15% $MgCl_2$ и 40% H_2O) в водн. прядильной ванне при 15°. Соли из отдельных партий свежесформованного В удаляют водой в присутствии: 1) смеси равных весовых кол-в уксуснокислой соли II и Na-соли I; 2) одной I; 3) одной II и 4) кислой (водородной) формы I. Найдено, что удаление $ZnCl_2$ и $MgCl_2$ из В в присутствии ионообменных смол проходит более полно, чем при отмывке их ограниченным кол-вом воды. После обработки В вытягивают в среде пара обычным методом. Ю. Васильев

25023 П. Формование изделий из полиакрилонитрила (Process for producing shaped articles from acrylonitrile polymers. [Chemstrand Corp.]. Англ. пат. 726685, 23.03.55

Формование волокна (В) пленки и других изделий из полимеров и сополимеров акрилонитрила, растворенных в N,N-диметилацетамиде (I), содержащем небольшое кол-во CH_3COOH (II), производится по мокрому или сухому методу. II образуется в результате омыления I или ректификации. II частично удаляют из I, так что конц-ия II в I, вновь используемом для приготовления прядильного р-ра, составляет 1—4%. При формовании В по мокрому методу в качестве прядильной ванны применяется водн. р-р I; при формовании В по сухому способу пары I поглощаются водой с скруббере. Отработанная ванна или полученный водн. р-р I после очистки поступают на разгонку. После отгонки воды из части I удаляют II. Для формования В могут быть использованы сополимеры акрилонитрила с винилацетатом, стиролом, хлоракриловой и метакриловой к-тами, акриламидом, винилхлоридом, винилиденхлоридом, алкилакрилатами, алкилфумаратами, N-винилфталимидом, винилпиридином, N-винилмидазолом, а также тройные сополимеры акрилонитрила с метакрилонитрилом или винилацетатом и винилпиридином, винилхлоридом или 1-винилимидазолом, содержащие ≥ 80 вес. % акрилонитрила, а также смеси этих сополимеров с полиакрилонитрилом. Напр. для формования В применяют р-р сополимера акрилонитрила (95—97%) и винилацетата (3—5%) и смеси I и II, а в качестве прядильной ванны 20—80-%-ный водн. р-р I. Прядильная ванна может содержать, кроме того, изопропиловый спирт, глицерин, этиленгликоль, $ZnCl_2$, LiCl, нитрометан. Сформованное В после промывки теплой или горячей водой сушат, вытягивают и принимают на бобину. Часть воды после промывки подают в прядильную ванну. Остальное кол-во промывной воды поступает в ректификационную колонну, где выпаривается до содержания I 30—50%. Конденсированную воду подают на промывку В. Промывные воды, насыщенные I, смешивают с отработанной прядильной ванной и направляют во вторую ректификационную колонну, работающую при таких т-ре и давлении, что

отходящая донная жидкость является почти безводным, I, содержащим II. Часть полученного I подается в чан, где II нейтрализуют NaOH; затем I разгоняют в третьей колонне. После разгонки I, свободный от II, поступает в смеситель, где смешивается с I, полученным во второй колонне. Нейтр-ция II может быть заменена фракционной дистилляцией.

Ю. Васильев

25024 П. Метод получения искусственных волокон из полиакрилонитрила или его сополимеров. **Людевиг, Рамм** (Verfahren zur Herstellung von künstlichen Formgebilden aus Polyacrylnitril oder Polyacrylnitril — Mischpolymerisaten. Ludewig Hermann, Ramm Hellmut). Пат. ГДР 10098, 27.07.55

При формовании полиакрилонитрильного волокна по сухому способу полимер может окисляться O_2 воздуха. Формование полимера в атмосфере N_2 неэкономично. Предлагается более экономичный метод формования волокон из полиакрилонитрила и его сополимеров по сухому способу прядения из р-ров полимера, нагретых выше т-ры кипения воды, в р-рителе, т-ра кипения которого лежит выше т-ры кипения воды. Формование волокна осуществляется в шахте, в которой, посредством продувки нагретого водяного пара, полностью или частично испаряется р-ритель. Сформованное волокно вытягивают в прядильной шахте в атмосфере пара. Водяной пар в случае необходимости можно рециркулировать. Для регенерации р-рителя смесь паров, р-рителя и воды конденсируют и разгоняют обычным методом. З. Зазулина

25025 П. Способ производства окрашенных или матированных в процессе прядения нитей, волокон, лент, пленок и т. п. из синтетических линейных полимеров, преимущественно из полиамидов. **Людевиг** (Verfahren zur Herstellung von spinngefärbten oder-mattierten Fäden, Fasern, Bändchen, Folien u. dgl. aus synthetischen linearen Hochpolymeren, vorzugsweise Polyamiden. Ludewig Hermann). Пат. ГДР 10122, 26.07.55

Предлагается способ получения равномерно окрашенных или матированных в процессе прядения синтетич. волокон, пленок и т. п. путем добавки красителей, пигментов или матирующих в-в в твердом или растворенном состоянии, а также в виде суспензии в расплав полимера (полиамида или полиэфира), поступающего на прядение, до или во время продувки сильной струей перегретого пара. Напр., расплав полиамида, полученный непрерывной конденсацией капролактама с добавкой 3% воды и 1/400 моля CH_3COOH в расчете на капролактам, подают в нагретый до 260—280° сосуд, в который затем в течение 1 часа через инжектор поступает сильная струя водяного пара, нагретого до 280°. Одновременно в виде капель в сосуд подается водн. суспензия TiO_2 в кол-ве 0,4% от веса расплава. После этого расплав направляют на обезвоздушивание в небольшой сосуд, находящийся выше прядильной головки, откуда он непрерывно поступает на прядение. Спряденные изделия содержат 4% водорастворимой фракции.

А. Волохина

25026 П. Метод прядения синтетического органического материала из расплава и приспособление для осуществления этого метода (Verfahren zum Schmelzspinnen von synthetischem organischem Material und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Швейц. пат. 301400, 16.11.54 [Textil — Praxis, 1956, **11**, № 3, 289 (нем.)]

Для подачи точных кол-в прядильного расплава к фильере предлагается твердые частички полимера транспортировать по горизонтальному подающему шнеку, вращающемуся в нагретом цилиндрич. котле. Материал во время транспортировки вдоль шнека расплавляется, после чего расплав подводится шнеком к прядильному насосу. Кол-во расплава, подаваемого к фильере, определяется подачей расплава шнеком к насосу. Прядильный расплав представляет собой высокомолекулярный полиметилентерефталат, гексаметиленадипамид или гексаметиленсебацамид.

З. Зазулина

25027 П. Приспособление для высушивания одиночной движущейся нити искусственного шелка, имеющее вид мотовила. **Кулджан** (Vorrichtung zum Trocknen eines laufenden Fadens, insbesonders Kunstseidefadens, in Gestalt eines Fadenförderhaspels. Kuljian Harry Asdour). Пат. ФРГ 934302, 17.10.55 [Textil-Praxis, 1956, **11**, № 6, 606 (нем.)]

Приспособление для высушивания имеет вид передвигающего нить мотовила, которое имеет два расположенных по концам передвигающиеся вдоль оси фланца, между которыми имеется неподвижный стержень. Мотовило имеет несколько закрепленных в этих фланцах вращающихся роликов, расположенных на расстоянии друг от друга и от общей оси. Внутри мотовила, ближе к одному из фланцев, установлен на валу теплообменник. Р. Нейман

25028 П. Механизм для непрерывной обработки искусственных волокон (Dispositif de traitement et notamment de lavage en continu de fils artificiels) [Comptoir de Textiles Artificiels Viscose Française et Givet-Izieux]. Франц. пат. 1104144 (AJ.) 16.11.55 [Teintex, 1956, **21**, № 7, 582 (франц.)]

Механизм для непрерывной обработки жидкостью одиночной нити, проходящей параллельными витками на удлиненных приемных частях агрегата и в частности — для непрерывной промывки нити из регенерированной целлюлозы, полученной прядением на ванне с конц. H_2SO_4. Этот механизм отличается тем, что для передвижения нити применяют агрегат из двух скрещенных слегка наклоненных роликов или один слегка наклоненный ролик и один стержень, ось которого скрещена с осью ролика и наклон которого может регулироваться. Ролики орошаются по каплям стекающей вниз водой; жидкость, которая постепенно обогащается H_2SO_4 (или другим реагентом), при заданной конц-ии (напр., 40%—50% H_2SO_4), вновь подается вверх. Ролик может иметь вверху обод большего диаметра с глубокой выемкой, где первые витки проходят таким образом, чтобы обеспечить ослабление натяжения нити при переходе на цилиндрич. часть, диаметр которой меньше; кроме того, обод перфорирован для стока ванны. Р. Нейман

25029 П. Получение эластичного полиэфирного волокна (Process for producing resilient fibres from polyethylene terephthalate) [Du Pont de Nemours & Co., E. I.] Англ. пат. 721912, 12.01.55

Волокно (В) из полиэтилентерефталата, имеющее двулучепреломление 0,004—0,011 вытягивают при 35—50° на $\leqslant$90% от максимально возможной степени вытягивания приданной т-ре, и затем прогревают при 90—200° в условиях, допускающих свободную усадку В. Вытягивают В, замоченное в какой-либо жидкости, содержащей гидроксильные группы и не являющейся р-рителем для полимера; такими жидкостями являются вода, этиленгликоль, глицерин. Полимер содержит $\sim$90 мол. % полиэтилентерефталата и до 10 мол. % диэтилен-, тетраметилен-, гексаметиленгликолей, гексагидротерефталевой, дибензойной, адипиновой, себациновой, азелаиновой, нафталиновой, 2,5-диметилтерефталевой к-т, или *бис-п*-карбоксифеноксиэтана. Эти мономеры могут быть введены в состав полимера в процессе поликонденсации, либо путем

сплавления полиэтилентерефталата с продуктами поликонденсации этих мономеров. Вытягивание В после замочки может быть осуществлено между обогреваемым и необогреваемым роликами. В может быть придана извитость; резка В производится перед приданием В усадки, которая может быть осуществлена в среде нагретого воздуха, воды или разб. HNO_3. В одном из вариантов формование В проводилось из расплава полимера, имеющего характеристич. вязкость 0,5—0,7. Скорость формования 820—1640 *м/мин.*

Ю. Васильев

25030 П. Метод облагораживания полиамидных волокон. Шлак (Verfahren zum Veredeln von Polyamidfäden oder — fasern. Schlack Paul) [Bobingen A.-G. rür Textil-Faser]. Пат. ФРГ 925675, 28.03.55 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 6, 609 (нем.)]

Волокна, вытянутые обычным образом ниже точки размягчения, подвергают последующему вытягиванию в размягченном состоянии в атмосфере насыщ. пара под давлением. Дважды вытянутое волокно может быть затем обработано для снижения усадки или, в случае необходимости, придания ему извитости после резки в штапельки.

З. Зазулина

25031 П. Аппарат для непрерывной отделки синтетического шелка. Кулджан (Method of and apparatus for manufacture of synthetic filament. Kuljian Harry A.). Канад пат. 513020, 14.06.55

Описан аппарат, состоящий из барабана, по внешней окружности которого расположены вращающиеся ролики. Во время вращения роликов нить передвигается поступательно по поверхности роликов и орошается по зонам различными жидкостями. Жидкости отсасываются под вакуумом через поверхность роликов и удаляются через полые ролики. Некоторые из роликов закреплены неподвижно, другие вращаются вокруг осей, параллельных оси основного барабана.

А. Пакшвер

25032 П. Способ обработки синтетических волокон. Хаслер (Method of treating synthetic fibers. Hasler Albert A.) [The Duplan Corp.]. Канад. пат. 512494, 3.05.55

Для придания извитости крепововой нейлоновой пряже, пряжу шлихтуют, скручивают, крутку фиксируют паром, после чего пряжу наматывают на трубку небольшого диаметра, сделанную из материала, размягчающегося под действием пара. Внутри трубки помещается другая трубка с меньшим диаметром, из жесткого материала, с целью ограничения усадки пряжи. Угол намотки нити на трубке $\geqslant 60°$. Намотанная пряжа подвергается усадке под действием пара (т-ра 83—88°) и за счет давления витков приобретает волнистость

С. Савина

25033 П. Аппараты для непрерывного обезвоздушивания вискозы (Deaeration of viscose) [Naamlooze Vennootshap Kunstzijdespinnerij Nyma]. Англ. пат. 726805, 23.03.55

Патентуются аппараты для непрерывного обезвоздушивания вискозы под вакуумом. В аппарате, изображенном на рисунке, вискоза непрерывно поступает во внутреннюю камеру (*3*) по трубе (*1*); разрежение в аппарате создается через линию (*2*). Образующаяся пена переливается через верхний край внутренней камеры, собирается в наружной камере (*4*) и отводится по барометрич. трубе (*5*), имеющей длину 11 *м.* Внизу к трубе может быть подключен насос. Обезвоздушенная вискоза непрерывно отводится по барометрич. трубе (*6*), к которой внизу также подключен насос. Вертикальная труба оканчивается горизонтальной гофрированной пластинкой, окружающей отверстие трубы. Наибольшее кол-во пены при обезвоздушивании образуется на этой пластинке, по которой вискоза протекает тонким слоем. Образующаяся пена через отверстие в верхней части внутренней камеры переливается в наружную камеру. Уровень вискозы во внутренней камере должен поддерживаться несколько ниже верхнего края камеры; для этой цели внутренняя камера аппарата может быть снабжена переливной трубой.

Ю. Васильев

25034 П. Приспособление для получения искусственного шелка с утолщениями. Будан (Vorrichtung zur Herstellung von knotigen Kunstseidefäden. Budan Gerhard). Пат. ФРГ 931849, 16.08.55 [Textil-Praxis, 1956, **11**, № 6, 605 (нем.)]

Получают волокно с утолщениями посредством колебания давления прядильного р-ра. При этом ситовидная пластина, снабженная отверстиями, установленная в корпусе, противопоставляется на очень маленьком расстоянии мембране, которая приводится в колебание от магнитной системы. Узкое пространство между ситовидной пластиной и мембраной соединяется тонким, уменьшающим давление каналом с трубопроводом прядильного р-ра.

З. Зазулина

25035 П. Пряжа из полиамидного волокна (Composite threads or yarns comprising synthetic filaments) [Filatures et Moulinages de l'Ardeche Fimola]. Англ. пат. 717461, 27.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 4, 1644 (англ.)]

Пряжу из полиамидного волокна, приближающуюся по своим свойствам к натуральным волокнам, получают, подвергая волокно крутке, в результате чего увеличивается объемность пряжи и ее теплоизоляционные свойства.

Ю. Васильев

25036 П. Фетровые изделия из синтетических волокон (Produits feutrés faits de filaments synthétiques) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1108826, 18.01.56

Готовится рыхлая войлочная масса из синтетич. волокон (В), способных к усадке, затем к массе примешивают $\geqslant 15\%$ синтетич. В с высокой усадкой, которые не сцепляются во время усадки с основной массой В. Добавленные к войлочной массе В располагаются перпендикулярно к поверхности массы и проникают через всю толщину войлочного слоя. После этого весь войлочный слой нагревают или дают ему набухнуть в р-рителях, причем В с большой усадкой сокращаются по длине и образуют фетровую массу. Можно также применять одновременно два вида В: а) дающих усадку при нагревании, и б) при набухании. Приведены т-ры обработки и составы р-рителей, вызывающих набухание для ацетатного, найлонового, полиэтилентерефталатного, полистирольного и полиакрилонитрильного В (применяются как нити бесконечной длины, так и штапельные В).

А. Пакшвер

См. также: Сырье для получения волокон 23310, 24812, 24813, 24943. Обработка волокон из полиэтиленфталата 24803. Св-ва волокон 23243—23245, 23265

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

25037. Обзор исследований, проведенных в 1954 году в Японии в области жиров и масел. Комори (1954 年度本邦油脂研究 業績の概要. 小森 郎), 油脂化學協

會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists' Soc. Japan, 1955, 4, № 2, 70—78 (япон.)

Обзор. Библ. 163 назв. Н. Л.

25038. **Производство жиров и жирных масел в Японии. Тиба** (油脂化學工業. 千葉常治), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1953, 6, № 10, 525—527 (япон.)

25039. **Производство рафинированных масел в Японии. Тэсима** (精油生產國としての我國の地位·第報·手島龍雄), 香料, Корё, 1953, № 24, 12—15 (япон.)

25040. **Современное положение масложировой промышленности в Сицилии. Якона, Питанца** (Lo stato attuale dell' elaiotecnica in Sicilia. Jacona, Pitanza), Olearia, 1956, 10, № 3—4, 46—49 (итал.; рез. нем., англ., франц.)

Обзор современного положения масложировой пром-сти в Сицилии. Указано на необходимость ее модернизации. Л. Фрейдкин

25041. **Исследования масла семян рами** *(Boehmeria nivea* Hook et Arnot). **Попов, Иванов** (Untersuchungen über das Ramiesamenöl (*Boehmeria nivea* Hook. et Arnot.). Popoff A., Ivanov St.), Докл. Болгар. АН, 1955, 8, № 2, 17—20 (нем.; рез. русс.)

Исследованы хим. состав семян, физ-хим. показатели масла и жирных к-т (ЖК), состав ЖК и масла из семян рами. Масло характеризуется большим содержанием неомыляемых (6,5—12%) и высокой кислотностью. ЖК содержат 72,5—80,2% линолевой, 14,4—19,7% олеиновой и 5,4—7,8% насыщ. к-т. По йодному числу и составу ЖК масло занимает среднее положение между высыхающими и полувысыхающими. Благодаря высокому содержанию свободных ЖК для непосредственного изготовления олифы оно непригодно, но может быть использовано для изготовления модифицированных алкидных смол. Г. Шураев

25042. **Исследование семян подсолнечника в процессе созревания. Францке** (Untersuchungen an reifenden Sonnenblumensamen. Franzke Cl.), Fette — Seifen — Anstrichmittel, 1956, 58, № 5, 340—342 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследовались изменения хим. состава и жирных к-т семян подсолнечника в процессе созревания. Установлено, что в течение 36 дней (с 9 до 45 дней после цветения) содержание воды в семенах понизилось с 87,3 до 25,7%. Содержание белка и жира за то же время непрерывно возрастало как в сырых, так и в высушенных семенах. Зола в сырых семенах увеличивалась, в высушенных незначительно уменьшалась. В противоположность белку накопление жира в семенах происходит значительно быстрее. Через 40 дней после цветения существенных изменений в кол-ве белка и золы не происходит. После 45 дней содержание жира также остается постоянным. Исследования хим. констант масла из семян разных сроков созревания показали, что кислотное число непрерывно снижается (от 1,7 до 0,4), в то время как число омыления за весь период созревания остается постоянным. Йодное число непрерывно повышается и через 45 дней после цветения достигает максим. 136,8. Кол-во неомыляемых уменьшается до 28-го дня, после чего остается стабильным. Одновременно с повышением иодного числа жирных к-т от 105,7 до 143,8 повышается кол-во линолевой к-ты от 32,2 до 68,1% и понижается кол-во олеиновой с 52,7 до 23,2%. На основании этих результатов, по мнению автора, нельзя вывести заключение, что олеиновая к-та переходит в линолевую. Содержание всех основных жирных к-т, входящих в состав масла, в процессе созревания семени увеличивалось. В ранней стадии созревания обнаружены следы линоленовой к-ты. Г. Шураев

25043. **О реакции Гальфена для льняного масла. Сообщение 1. Критика и ориентировочные опыты. Мартиненги, Балестрини** (Sulla reazione di Halphen per l'olio di lino. I Nota.— Critica e saggi orientativi. Martinenghi G. B., Balestrini G.), Olearia, 1956, 10, № 1-2, 5—8 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучена возможность применения, для обнаружения примеси льняного масла в пищевых массах, р-ции Гальфена, которая часто дает сомнительные результаты. Указано, что наличие свободных к-т меняет р-цию. Доказана необходимость учета других условий р-ции. Результаты опытов сведены в таблицу. Л. Фрейдкин

25044. **Новые соединения в рисовых отрубях и масле зародышей. Канэко, Цутия** (米糠油および米胚芽油中の新化合物. 金子良平, 土屋知太郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 7, 526 (япон.)

Масло рисовых отрубей экстрагировалось ацетоном при 13°, который затем был заменен диэтиловым эфиром. Свободные жирные к-ты удалялись р-ром Na_2CO_3 и затем этерифицировались. Полученные эфиры очищались повторной хроматографией. Получены белые иглообразные кристаллы (9 *г* из 13,6 *кг* масла рисовых отрубей), т. пл. 137,5—138,5; С 78,93; Н 9,66%; мол. в. 577,3, максимум адсорбции 315 *мμ*; коэфф. адсорбции (1%; 1 *см*) 358,9. Эти данные соответствуют ф-ле $C_{37}H_{54}O_4$. ИК-спектр указывает на ОН- и СО-радикалы. Окраски, свойственной токоферолу и витамину А, не наблюдалось. Желтая окраска получалась при обработке едкой щелочью. Проба на мышах показала значительное увеличение веса тела и набухание половых органов. Витамин (?) обозначен как оризанол. Chem. Abstrs, 1955, 49, № 7, 4897 в. Katsuya Inouye

25045. **Роль анаэробного брожения при самопроизвольном разогревании и воспламенении пальмовых ядер. Палмер** (Spontaneous heating and ignition in stored palm kernels — the role of anaerobic fermentation. Palmer K. N.), J. Sci. Food and Agric., 1955, 6, № 9, 495—501 (англ.)

В результате исследований по адсорбции кислорода влажными пальмовыми ядрами, которые подвергались предварительному анаэробному брожению, было установлено, что в этих условиях самовозгорания произойти не может (т-ра воспламенения пальмовых ядер ~200°). Воспламенение при хранении обусловлено какими-то другими причинами. И. Скурихин

25046. **Пресс непрерывного действия Андерсона. Новые способы прессования масличных семян. Джоветти** (La pressa continua Anderson super duo twin motor expeller. Nuovi orientamenti nella spremitura dei semi oleosi. Giovetti Gianluigi), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1956, 33, № 4, 95—97 (итал.)

Описание способа прессования масличных семян, состоящего из следующих стадий: 1) доведение содержания влаги в семенах до 12% (увлажнением или сушкой); 2) размол; 3) обработка паром; 4) сушка с доведением влажности до 5%; 5) кондиционирование (при всех этих операциях т-ра не превышает 100°); 6) прессование; 7) проведение через сепаратор. Операции 3, 4, 5 автоматически регулируются. А. Фрейдкин

25047. **Жарение хлопковой мезги в растворителе перед экстракцией. Спадаро, Викс** (Solvent cooking of cottonseed meats for extraction. Spadaro J. J., Vix H. L. E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, 33, № 4, 177—180 (англ.)

Метод жарения хлопковой мезги в р-рителе объединяет в единый процесс жарение, доведение лепестка до «хрустящего» состояния и первоначальную стадию экстракции — образование пульпы, т. е. смеси мезги с р-рителем. В жаровню вводят р-ритель (отношение

р-рителя к лепестку 0,8 : 1), который нагревают до кипения, затем добавляют подготовленный лепесток толщиной 0,2—0,25 *мм*. В образованную смесь впрыскивают воду для повышения влажности лепестка до желаемой величины (20—40%). В различных опытах к воде предварительно добавляют NaOH и NaCl; NaOH и $CaCl_2$; NH_3 и NaCl, а также NaOH без добавления солей. Смесь перемешивают вплоть до окончания процесса жарения. Жарение и азеотропную дистилляцию продолжают до достижения влажности шрота 10% (по расчету). По указанной схеме проведены 7 опытов, при каждом из них в жаровню вводилось ~ 2,7 *кг* лепестка и ~2,2 *кг* р-рителя. Продолжительность жарения 66—96 мин. (в гексане) и 62 мин. (в гептане), т-ра жарения 63° (а в гептане 93°). Показано, что при повышении первоначальной влажности лепестка увеличивается скорость последующего процесса фильтрации-экстракции, а добавка к воде смеси NaOH и NaCl понижает содержание свободного госсипола в шроте и улучшает процесс фильтрации-экстракции по сравнению с добавкой смеси NaOH-$CaCl_2$ или NH_3-NaCl. Г. Фрид

25048. Новый способ рафинации. Сесил (New refining process. Cecil E. J.), Cotton Gin and Oil Mill Press., 1955, 56, № 26, 14, 22—23 (англ.)

Описаны преимущества применения нового способа рафинации (Р) хлопкового масла в мисцелле (М) по опыту трехлетней работы маслоэкстракционного з-да (в Калифорнии), работающего по схеме «форпрессование — экстракция» хлопковых семян. Большая разница в уд. весах соапстока и М позволяет полно отделить соапсток в центрифуге, при этом он увлекает не более 5% нейтр. масла, а в среднем ~3% (в расчете на сухой вес) по сравнению с 20—30% при обычном способе щел. Р хлопкового масла. Присутствие р-рителя в процессе Р защищает масло от вредного непосредственного воздействия света и кислорода воздуха, вследствие чего оно имеет лучший цвет и является более стойким при хранении. Р в М требует применения слабого р-ра щелочи и небольшого ее расхода, потери при Р близки к теоретич. Центрифугированная рафинированная М, промытая небольшим кол-вом хим. обработанной воды для удаления примесей, содержит только 0,0001—0,0002% мыла против 0,002—0,005% при обычном способе щел. Р. Цветность отбеленного масла может быть доведена до 2 красных при 20 желтых. Расход пара ниже чем при обычном способе Р в связи с лучшей теплопередачей в М. Применение слабого р-ра щелочи и непродолжительный его контакт с М не влекут за собой омыления масла, вследствие чего рафинационная установка не является сложной и не требует дополнительных рабочих для своего обслуживания. Шрот также лучшего качества и может длительно храниться без каких-либо признаков порчи, что обеспечивается обработкой хлопковой мятки кальцинированной содой перед экстракцией. Добавка к такому шроту соапстока, полученного при новом способе Р, не вызывает в нем неприятного запаха. Разработан также процесс непрерывной демаргаринизации хлопкового масла в М и его непрерывной дезодорации. Рафинированная промытая и центрифугированная М охлаждается в ряде теплообменников,— стеарин выделяется в М в течение 5 час. (против 72 час. при обычном процессе демаргаринизации) и отделяется декантацией, а демаргаринизированная М направляется на дистилляцию. Непрерывная дезодорация полученного демаргаринизированного масла дает очень светлое и стойкое салатное масло. Высказывается мысль о применимости способа Р в М и для соевого экстракционного масла. Г. Фрид

25049. Физико-химические исследования оливковых мяток I. Поверхностные явления в системе масло-альпечин. (Лабораторные исследования). Мартинес-Морено, Гомес-Эррера, Ханердель-Валье (Estudios físico-químicos sobre las pastas de aceitunas molidas. I. Fenómenos interfaciales aceite-alpechín. (Estudios de laboratorio). Martínez Moreno J. M., Gômez Herrera C., Janer del Valle C.), Grasas y Aceites, 1956, 7, № 1, 5—20 (исп.; рез. нем., англ., франц.)

В связи с теоретич. обоснованием экстракционного способа получения оливкового масла, описанного в 1917 г. Акапулько, были определены и приводятся величины поверхностного натяжения в системах: масло — альпечин (сок мякоти оливок (I)), нержавеющая сталь — масло — I, масло — воздух и I — воздух. Показано, что I является в-вом с большой поверхностной активностью. Относительную поверхностную активность указанных систем можно изменить, изменяя pH I. А. Верещагин

25050. Предварительные исследования, направленные на дальнейшее использование хлопкового соапстока. Пак, Голдблатт (Some preliminary investigations directed toward increasing the utility of cottonseed soapstock. Pack Frank C., Goldblatt Leo A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 11, 551—553 (англ.)

Указано на возможность применения соапстока в качестве пластификатора в произ-ве поливинилхлорида. Сначала удаляют из соапстока воду путем азеотропной дистилляции, затем обезвоженный соапсток обрабатывают хлористым бензилом. Находящийся в соапстоке госсипол может быть разрушен нагреванием при 180—240°, причем легче разрушение идет в щел. среде, чем в кислой. Ф. Неволин

25051. Неомыляемые масла семян *Impatiens balsamina* L. Мацумото, Уэяма, Хираи (鳳仙花種子油の不鹼化物について. 松本太郎, 植山智, 平井長一郎), **日本化學雜誌**, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 3, 346—347 (япон.)

Неомыляемые (56,3 *г*), полученные из 5,48 *кг* масла *Impatiens balsamina* L. после кипячения с $(CH_3CO)_2O$ и повторной перекристаллизации, дают 0,8 *г* α-спинастеринацетата. Из маточника от перекристаллизации получено 0,8 *г* β-амиринацетата.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 13835a, Koji Nakanishi

25052. Жировые вещества внутренностей тюленя. Цутия, Окубо (海豹内臓の脂肪物質について. 土屋知太郎, 大久保修), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 3, 187—188 (япон.)

Результаты изучения жирных к-т, выделенных из печени, легких и сердца тюленя. В составе жирных к-т печени и сердца имеются высоконенасыщ. к-ты, содержащие 20, 22 или 24 атомов С. Также были найдены пальмитиновая и стеариновая к-ты.

Chem. Abstrs. 1954, 48, № 16, 9508 d. Katsya Jnouye

25053. Изучение состава жира кашалота. Сэнда (抹香鯨油成分に關する研究. 千田壽一), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, 1953, 2, № 1, 6—10 (япон.)

Кашалотовый жир (кислотное число 5,9, число омыления 142,6, йодное число 62,9, гидроксильное число 3,7, число Рейхерта — Мейселя 1,6, неомыляемых 38,59%: жирных к-т 60,38, глицеридов 2,2%) был омылением переведен в жирные к-ты и неомыляемые. Подобный образец кашалотового жира омыляли р-ром конц. щелочи при 100° и дистиллировали с перегретым паром в вакууме. Были получены жирные к-ты и высшие спирты (неомыляемая часть). Термич. разложение жира сопровождалось исчезновением высоконенасыщ. соединений и появлением низших моноолефиновых углеводородов (C_{10}—C_{12}) и низших водо-

растворимых жирных к-т — уксусной, пропионовой и масляной. Образование альдегидов и кетонов в результате пиролиза Na-солей жирных к-т не наблюдалось. Часть ненасыщ. жирных к-т была переведена в изомеры элаидиновой к-ты.

Chem. Abstrs, 1953, 47, № 12, 6156h. Sin'itiro Kawamura

25054. Антиоксиданты. Пако (Les antioxygènes. Paquot M. C.), Parfum. mod., 1956, 48, № 50, 48—59 (франц.)

Обзор существующих теорий и механизма действия проокислителей. Антиоксиданты (I), их классификация. Истинные I: гидрохинон, токоферол, нордигидрогуаретовая к-та, норконидендрин, эфиры галловой к-ты, бутилоксианизол, бутилокситолуол, полиоксифлавоны, эфиры β,β′-дитиопропиновой к-ты, дисерни-стый тетраэтилтиурам. Синергисты: H_3PO_4, малеиновая, фумаровая, малоновая и особенно лимонная и аскорбиновая к-ты. Лимитирование применения I. Автоокисление мыла и пригодные для него I: тиосульфат натрия (0,2—1%), $SnCl_4$ (0,2—0,3%), натровая соль бензойной к-ты ,1—2%), метиловый эфир *n*-оксибензойной к-ты (0,2%) и различные дигуанидины; I в последнем случае являются также ванилин, эвгенол, кумарин, гелиотропин и метилантранилат, но последние вызывают окраску мыла. Мыло, полученное из неперегнанных жирных к-т, сохраняется лучше, нежели из перегнанных. При плохом отделении неомыляемых процесс самоокисления мыла ускоряется. Е. Смольянинова

25055. Помехи при определении карбонильного числа. Вебер (Störungen bei der Bestimmung der Carbonylzahl. Weber E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 4, 232—233 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указано, что определению карбонильного числа (К) мешает р-ция перекисей с гидроксиламином. Обсуждаются различные предположения о способе взаимодействия перекисных соединений с гидроксиламином. На основании модельных опытов, проведенных с различными кетонами, установлено, что при определении К в случае присутствия перекиси бензоила истинное К соответствует найденному К минус 5,6 ПЧ (перекисное число) при условии, что П. Ч. выражается в *мл* 0,1 н р-ра тиосульфата на 1 *г* в-ва. Ошибка составляет от —4% до +1,1%, причем для низкомолекулярных кетонов точность большая, чем у высокомолекулярных кетонов. Н. Кологривова

25056. Растворимость кислорода в жирных маслах, сохраняемых при доступе воздуха. Хирано Куробэ (油脂中の溶存酸素の定量ならびに溶存酸素量におよぼすハイドロキノンの影響. 平野四蔵，黒部森司)，工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 9, 624—626 (япон.)

Содержание кислорода составляет 0,02—1,7 *см*³/100 *см*³ масла. Образцы с высоким ИЧ содержат меньше кислорода, чем образцы с низким ИЧ. Добавление гидрохинона (∼0,07%) уменьшает содержание растворенного кислорода в маслах.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 13, 9293f. Katsuya Inouye

25057. Восстановление касторового масла металлическим натрием. Комори, Синсуги, Нисимура (ヒマシ油のナトリウム還元. 小森三郎，新杉英，西村洋一)，工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 10, 740—742 (япон.)

Два образца касторового масла восстанавливали Na и метилизобутиловым или октиловым или *трет*-бутиловым спиртами , циклогексанолом, этиленгликолем, серным эфиром или р-ром бутилового спирта в толуоле, ксилоле или диоксане при 120—60° за 1—3,5 часа. Выход восстановленного продукта ∼78%. Напр., 46,2 *г* касторового масла, 14,5 *г* Na и 28,2 *г* циклогексанола нагревают в 300 *см*³ толуола при 130—40° в течение 2 час. Приблизительно 78% продукта после ацетилирования представляют собой октадеценилдиенацетат с т. кип. 187—8°. Свойства его как пластификатора для поливинилхлорида более высокие, чем свойства ди-(этилгексил)-фталата.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 14, 9941a. Katsuya Inouye

25058. Расщепление жира липазой рисовых отрубей. Каваи (コメヌカの油脂分解作用について.川合純一)，油脂化學協會誌 , Юси кагаку кёкайси, J. Oil. Chemists. Soc. Japan, 1954, 3, № 5, 9—12 (япон.)

Изучена скорость расщепления жиров липазой рисовых отрубей. Жиры различного происхождения подвергали действию обезжиренных отрубей при 20°. Скорость расщепления была различной для разных жиров (особенно медленно расщеплялся китовый жир и гидрированное соевое масло) и зависела от способа обработки обезжиренных отрубей. Ким Су Ен

25059. Наблюдения над обесцвечиванием жирных масел. Судзуки (油脂の變色に關する觀察. 鈴木康策)，工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 1, 20—21 (япон.)

Цвет окисленных жирных масел меняется до красновато-коричневого при обработке щел. в-вами. Опыты с оливковым маслом, хранившимся 10 лет с NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, KNO_3 и $NaNO_2$, показали, что изменение цвета объясняется присутствием восстанавливающих в-в, так же как и перекисей, присутствующих в масле.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 13, 7917i, Katsuya Inouye.

25060. Способы получения свободных жирных кислот. Ланг (How they make fatty acids. Lang J. V.), Canad. Paint. and Varnish Mag., 1956, 30, № 6, 26—28, 57—60 (англ.)

Перечислены известные методы получения свободных жирных к-т (I) путем расщепления масел и жиров и способы дальнейшего их фракционирования, напр. вымораживание метанольных р-ров I для отделения предельной части и молекулярная дистилляция, пригодная для разделения I с различной длиной цепи. Приведена таблица основных констант различных масел и жиров с указанием полного состава входящих в них к-т. К. Беляева

25061. Получение ацетоглицеридов. Мелье (Préparation d'acétoglycérides. Mellier M. T.), Oléagineux, 1955, 10, № 5, 335—336 (франц.)

Описан лабор. способ получения ацетоглицеридов: в литровую трехгорловую колбу с мешалкой вносят 100 мл безводн. ксилола, 1,1 *г* натрия и нагревают на масляной бане до расплавления натрия. Интенсивно перемешивают до тонкого диспергирования, не прекращая перемешивания, вносят 300 *г* технич. триацетина и 100 *г* метиловых эфиров жирных к-т гидрированного пальмового масла (44,5% пальмитата, 55,5% стеарата, число омыления (ЧО) 196). После 3,5 час. перемешивания при 60—65° смесь становится однородной, ее охлаждают, фильтруют, дважды промывают водой, отгоняют ксилол и, под вакуумом в 4 *мм*, не прореагировавший триацетин (при 130°) и эфиры (при 160—190°). Остаток светложелтый, пластичный (т. пл. 31,5°, ЧО 353). Выход в пересчете на взятые эфиры 93%. Приводятся другие лабор. способы получения ацетоглицеридов. В. Мазюкевич

25062. Влияние дезодорации перед гидрогенизацией на развитие запаха в гидрогенизированных жирах. Меркер, Браун (The effect of deodorization prior to hydrogenation on the development of hydrogenation odor in fats. Marker D. R., Brown L. C.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, 33, № 4, 141—143 (англ.)

Изучались причины образования специфич. запаха и вкуса в гидрогенизированных жирах и способ предотвращения этого явления. Лабор. опыты проводились с рафинированным и отбеленным соевым маслом, которое подвергалось дезодорации (Д) в присутствии 0,005% лимонной к-ты (4 час., 230°) и до гидрогенизации (Г) оставлялось в атмосфере азота. Г проводилась с Pd-катализатором (90—100°) до йодного числа 74 в сосуде из нержавеющей стали и в железном сосуде, предварительно очищ. от следов окисленного и полимеризованного жира. Затем гидрогенизированное масло подвергалось фильтрации, отбелке и непродолжительной Д при 230° и немедленно охлаждалось. Образцы такого же рафинированного и отбеленного масла с перекисным числом 8 гидрогенизировались, а затем дезодорировались (230°, 5 час.). Показано, что предварительная Д, предохранение дезодорированного масла от окисления и его последующая низкотемпературная Г с Pd-катализатором в чистой аппаратуре практически предотвращает развитие специфич. запаха и вкуса, между тем как последние развиваются при Г недезодорированного масла. Аналогичные результаты получены и при Г с Ni-катализатором, но при 190—200°. Г. Фрид

25063. Добавка ферментированного молочного продукта к маргарину. I. Влияние добавок ферментированного молочного продукта. Накадзава, Араи, Каваи (マーガリンに對する醱酵乳添加の研究. 第1報. 醱酵乳添加の効果について. 中澤君敏, 新井修二, 川井順), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 11, 896—898 **(япон.)**

Добавка ферментированного грибками молочного продукта в кол-ве 18% от веса маргарина уменьшает скорость окисления содержащегося в нем жира в опытах при 6-месячном хранении маргарина, но в дальнейшем скорость окисления постепенно увеличивается с течением времени. Скорость разрушения витамина А также сначала уменьшается, но она достигает постоянного значения после долгого стояния.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14024 в. Katsuya Inouye

25064. О порче маргарина микробами. Мальчевский (Über den mikrobiologischen Verderb von Margarine. Maltschewsky N.), Fette-Seifen, Anstrichmittel, 1956, **58**, № 5, 331—335 (нем.)

Обзор. Указано, что инфекция внутреннего происхождения, внесенная в маргарин при приготовлении, упаковке и хранении, может быть уничтожена применением хим. (бензойная к-та) и биологич. (прибавление к маргарину культуры молочнокислых стрептококков) средств. Из бактерий наибольший вред наносят протеолитич. и особенно жирорасщепляющие виды. Патогенные бактерии в маргарине обычно почти отсутствуют. Библ. 20 назв. А. Верещагин

25065. Природа шерстяного воска и экономические перспективы его использования. Хорн (The nature of wool wax and its economic future. Horn D. H. S.), Manufact. Chemist, 1955, **26**, № 4, 149—153 (англ.)

В связи с увеличением ресурсов шерстяного воска (ШВ) в ряде стран (что нашло отражение и в снижении цен на него на мировом рынке) проведено детальное исследование его хим. состава для выявления новых путей использования. Установлено, что, помимо ранее известных областей применения ШВ в косметич. и фармацевтич. составах, в смазывающих покрытиях для кожи и металлов и других, отдельные входящие в его состав в-ва представляют интерес в следующих направлениях: 1) жирные оксикислоты в качестве смазки для условий низкой т-ры, добавок к замасливателям, пластификаторов, восков, сырья для получения антибиотиков; 2) спирты-диолы, как эмульгаторы; 3) холестерин и ланостерин — для получения провитамина D и гормонов. А. Болденко

25066. Колориметрическое определение шерстяного воска в шерсти, в промывных водах и технических продуктах. Хейдлер (Kolorimetrische Bestimmung von Wollwachs in Fasern, Abwassern und techtischen Produkten. Heidler Karl), Chem. Technik, 1956, 8, № 3, 160—163 (нем.)

Описан колориметрич. метод определения, основанный на измерении степени интенсивности окраски, получающейся в результате р-ции стеринов, содержащихся в воске, с уксусным ангидридом и серной к-той. В. Мазюкевич

25067. Изучение распределения влажности в мыле при облучении его инфракрасными лучами. Эдзаки (赤外線照射による石鹼內部の濕分分布江崎平八), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 9, 631—634 (япон.)

Измерялись колебания общего содержания воды и распределение ее в бруске мыла, облучаемом на различном расстоянии ИК-лучами. Измерения проводились при 30 и 50° в атмосфере с постоянной влажностью. Высыхание мыла тормозится при облучении с расстояния ближе 30 *см* из-за образования пленки, вследствие плавления мыла, которая образуется при нагревании от радиации до 40—45°.

Chem. Abstr, 1955, 49, № 13, 9297 e. Katsuya Inouye

25068. Наблюдение мыл в электронном микроскопе. Эдзаки (石鹼の電子顯微鏡觀察. 江崎平八), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr.Chem. Sec., 1954, **57**, № 10, 713—716 (япон.)

Приведены фотоснимки, сделанные в электронном микроскопе для Na-пальмитата (и Na-стеарата) и для комбинированных мыл, приготовленных из смеси жирных к-т. Обсуждается влияние ИК-облучения на структуру мыл. ИК-облучение образует гомог. тонкое строение. Необлученные образцы включают плотную и волокнистую структуру. Волокнистость в-ва означает агломераты мыльных мицелл.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 14, 9943 в. Katsuya Inouye

25069. Полиморфизм мыла и способ Маццони. Фок (Polymorphismus der Seife und des Mazzoni-Verfahren. Fock Miloš), Seifen-Ole-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 12, 348 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Na-соли высших жирных к-т (ЖК) способны кристаллизоваться в β, ω- и δ-форме. Наибольшее кол-во ЖК кристаллизуется в β- и ω-формах, причем первая встречается реже и имеет подчиненное значение. Установлено, что ω-форма преобладает в мылах медленного охлаждения. В процессах пилирования, прессования «колбасок», перемешивания мыла, при охлаждении и пр. может произойти превращение ω- в β-форму. При этом стеариновая и пальмитиновая соли легче переходят в β-форму, чем лауриновая и миристиновая, преимущественно присутствующие в кокосовых мылах. Это свойство дает основание утверждать, что мыла, полученные по способу Маццони (М), без или с небольшим кол-вом кокосового масла, но с преобладанием β-формы солей, могут по качеству соответствовать или превосходить мыла с большим кол-вом кокосового масла. На этом основании β-форма может рассматриваться как идеальнейшая форма мыла. В произ-ве туалетного мыла переход ω- и β-форму может происходить вследствие повторного пилирования. Чрезмерное вальцевание может повести к обратному переходу. Скорость обратного процесса зависит от рецептуры мыла, т-ры, интенсивности охлаждения вальцев и пр. Рентгенографич. анализом подтверждено преимущественное содержание β-формы в М. Эти М можно получать как с мрамором, так и без мрамора, непрозрачные и прозрачные. М более гомогенны и легче отдают влагу при хранении на

воздухе, чем мыла из холодильных прессов, причем форма куска при этом не теряется. Преимущества системы — возможность работать на дешевом животном жире, не пользуясь кокосовым маслом, способствуют ее широкому распространению. Г. Шураев

25070. Отбеливание высоленного мыла. Колти (Bleaching grained soaps. Kolty E. A.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1955, **66**, № 4, 64—66 (англ.)

Отбеливание мыла рекомендовано производить как окислителями (белильная известь, персульфат), так и восстановителями. Последние рекомендуются для отбеливания мыла при наличии в жировой рецептуре канифоли. Наиболее эффективно отбеливание производится гидросернистой к-той ($H_2S_2O_4$), образующейся при взаимодействии $NaHSO_3$, Zn и H_2SO_4. Особенно грязные жиры перед омылением очищают конц. H_2SO_4 и $Al_2(SO_4)_3$. Ф. Неволин

25071. Усовершенствованный аппарат для весового определения углекислоты. Бланк, Келли (Improved apparatus for the gravimetric determination of carbon dioxide. Blank E. W., Kelley R. M.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 2, 75 (англ.)

Предложен новый аппарат для определения содержания углекислой соды в мыле и в синтетич. моющих средствах. В колбочку вносят образец исследуемого моющего средства в кол-ве, достаточном для получения при его разложении ~0,15 *г* CO_2, а также 20 *мл* разб. HCl (равные кол-ва конц. к-ты и воды). Через аппарат просасывают медленный ток воздуха, очистка которого от CO_2 производится в том же аппарате. Колбочку нагревают до кипения (15—20 мин.), затем дальнейший нагрев прекращают, а аспирацию выделившейся CO_2 продолжают до охлаждения колбочки до ~20° (~30 мин.). Трубку с абсорбированной CO_2 взвешивают и вновь включают в аппарат; взвешивание продолжается через интервалы в 5 мин. до постоянного веса. Данные, полученные при применении предложенного аппарата, совпадали с результатами анализа при официальном методе Американского о-ва химиков-жировиков. Г. Фрид

25072. Трилон в мылах и моющих средствах. Шмидт (Trilon in Seifen und Waschmitteln. Schmidt Oswald), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 25, 721—723; № 26, 756—757 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В мыла и моющие средства рекомендуется вводить трилон BW (I) — Na-соль этилендиаминтетрауксусной к-ты. I является хорошим водосмягчающим средством, вследствие способности образовывать комплексы с ионами кальция и магния. Кроме того, I обладает свойствами противоокислителя. В целях предохранения мыла от прогоркания в него вводят 0,25—0,5% I. I можно вводить либо в стружку перед пилированием мыла, либо в отстоенное жидкое ядровое мыло. В порошках с перекисными солями I предохраняет ткань от окисления ее активным кислородом. Указано, что I, помимо своих водосмягчающих свойств также стабилизирует кислород в перекиси водорода и в перекисных солях, входящих в состав моющих средств. I уменьшает также повреждение тканей за счет окислительных процессов. Ф. Неволин

25073. Поверхностноактивные агенты. Ода (界面活性剤について. 小田良平), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1954, **7**, № 7, 266—272 (япон.)

Обзор. Библ. 30 назв. Н. Л.

25074. О поверхностноактивных веществах. Микумо (界面活性剤について. 三雲次郎), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists, Soc. Japan, 1954, **3**, № 4, 145—148 (япон.)

Обзор. Библ. 19 назв. Н. Л.

25075. Эфиры полиэтиленгликолей и метоксиполиэтиленгликолей с жирными кислотами. Бурде (Esters gras des polyéthylèneglycols et méthoxypolyéthylènglycols. Bourdet Eugene), Ind. partum., 1955, **10**, № 12, 507 (франц.)

Обзор существующих поверхностноактивных в-в. Указано, что эфиры метоксиполиэтиленгликолей лучше эфиров полиэтиленгликолей. Е. Смольянинова

25076. Приготовление поверхностноактивных веществ из рицинолевой кислоты и ее эфиров реакцией с амидосульфоновой кислотой. Комори, Сакакибара, Такахаси (スルファミン酸によるリシノレイン酸系表面活性剤の製造. 小森三郎, 榊原清三郎, 高橋威) 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Inchest. Chem. Sec., 1954, **57**, № 1, 83—83 (япон.)

Очищенную рицинолевую к-ту (I) (5 *г*) или ее метиловый эфир (II) сульфируют с 1,9—3,5-кратным кол-вом HSO_3NH_2 в фарфоровом сосуде при 145° в течение 40—50 мин. в присутствии 0,2—0,8 *г* мочевины. Продукт экстрагируют серным эфиром; фильтрат охлаждают, фильтруют для удаления непрореагировавших в-в и промывают петр. эфиром. Продукты из I и II являются вязкими жидкостями слегка красновато-коричневой и соответственно слегка оранжевой окраски, оба растворяются в воде, этиловом спирте, серном эфире, хлороформе и ацетоне, теоретич. выход ~11—74%. Пенообразование р-ров сульфатов незначительно, тогда как эмульгирующая способность больше, чем у некоторых обычных детергентов.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 2099i. Katsuya Inouye

25077 К. Глицеридный состав жиров. Производство эфиров жирных кислот. Современные способы производства глицерина и жирных кислот. Переди (Zsiradékok glicerid összetétele, zsírsav-észterek előallítasa. A zsírsav es gliceringyartás korszerű eljarasai. Perédi József. Budapest, 1955, 181 l., 35 Ft) (венг.)

25078 П. Получение бесцветного масла из свежей мякоти кокосового ореха. Флоро (Obtaining water white oil from fresh coconut meat. Floro M.), Австрал. пат. 166989, 1.03.56

Свежую мякоть кокосового ореха подвергают прессованию, полученную кремообразную массу перемешивают и сбивают при т-ре, при которой задерживается размножение бактерий, а затем массу отделяют от кокосового масла. Конечный продукт фильтруют и пастеризуют под вакуумом. Г. Фрид

25079 П. Рафинация жиров. Зилс, Карлсон (Refining of fatty glycerides. Ziels Norbert W., Carlson John A.) [Lever Brothers and Unilever Ltd]. Канад. пат. 510522, 1.03.55

Для щел. рафинации гидратированных и негидратированных жиров и масел, содержащих свободные жирные к-ты, рафинируемые жиры и масла смешивают с водн. р-ром щелочи в кол-ве, необходимом для нейтр-ции свободных жировых к-т, а также для разложения и растворения гидрофильных в-в, причем для снижения потерь при рафинации в реакционную смесь вводится алифатич. поликарбоновая к-та в кол-ве 1% от веса рафинируемого жира. Процесс может быть осуществлен и непрерывно с отделением водн. фазы, содержащей нежелательные загрязнения, от нейтрализованного жира центрифугированием. В качестве добавляемой карбоновой к-ты предусматривается применение лимонной к-ты при периодич. процессе рафинации и винной к-ты — при непрерывном процессе. Г. Фрид

25080 П. Способ непрерывной рафинации жирных масел. Афселиус (Method for continuous refining of fatty oils. Afzelius Ivar Axel) [Aktiebolaget Separator]. Пат. США 2729662, 3.01.56

Способ непрерывной рафинации жирных масел состоит в том, что масло подвергают 2-ступенчатой щел. обработке с отделением его после каждой стадии процесса от образовавшегося мыла. Через масло, отделенное после первой стадии процесса, пропускается пар в течение второй стадии его щел. обработки. Перед продувкой пара масло нагревают до 98—100°. После второй стадии щел. обработки масло промывают, отбеливают и дезодорируют паром под вакуумом. Способ особенно рекомендуется при рафинации труднорафинируемых масел со специфич. вкусом и запахом (рапсовое масло, рыбьи жиры), которые при длительном хранении способны снова приобретать свой характерный вкус и запах. Приведена схема и дано описание указанного непрерывного процесса рафинации. Г. Фрид

25081 П. Стабилизация жирных масел (Stabilization of fatty oils) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 738735, 19.10.55

Стабилизированные масла (пальмоядровое, пальмовое масла, твердый жир) содержат до 1% (лучше 0,01—0,4%) 4-метилкатехина или 4-этилкатехина. Напр., стабилизированное прогретое льняное масло содержит 4-метилкатехин. О. Сладкова

25082 П. Дезодорация жиров (Désodorisation des matières grasses ou analogues) [Ets Egrot et Grange]. Франц. пат. 1084385, 18.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 102 (франц.)]

Аппарат для дезодорации снабжен вертикальными перегородками, по которым пропускают жир в виде тонкой пленки и между которыми циркулирует восходящий поток водяного пара под возможно малым абс. давлением. Г. Марголина

25083 П. Способ улучшения цветности жиров и жирных масел путем обработки двуокисью хлора. Вудуорд (Process of improving the color of fats and fatty oils by treatment with chlorine dioxide. Woodward Eric R.) [Mathieson Chemical Corp.]. Канад. пат. 509726, 1.02.55

Поток осветляемого материала пропускают через удлиненную трубу небольшого поперечного сечения, в которую вдувается смесь ClO_2 и инертного газа. Регулированием скорости движения материала и вдуваемой смеси газов достигают желаемой степени отбелки при миним. продолжительности контакта осветляемого материала и смеси газов. Патентом предусматривается такой же процесс осветления животного жира, пропускаемого снизу вверх через вертикально расположенную трубу, в нижнюю часть которой вдувают смесь упомянутых газов. Инертный газ и остаток ClO_2, а также осветленный жир отдельно удаляются через верхнюю часть трубы. Кол-во применяемой ClO_2 должно находиться в пределах 0,02—0,2% от веса осветляемого жира, а влажность последнего не должна превышать 2% (по весу). Г. Фрид

25084 П. Маргарин. Джулиан, Айвсон, Макклелленд (Margarine. Julian Percy L., Iveson Herbert T., McClelland Marian L.) [the Glidden Co.]. Пат. США 2724649, 22.11.55

Улучшенный маргарин содержит небольшое кол-во (0,05%) нерастворимой в спирте и основную, растворимую в спирте, части растительного лецитина. Такой маргарин не образует липкого остатка, брызг при жарении и сохраняет при этом спокойный слой пены на поверхности. О. Сладкова

25085 П. Жировая намазка. Джонс, Даттон, Кауан (Oleaginous spread. Jones Edwin P., Dutton Herbert J., Cowan John C.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2718468, 20.09.55

Способ получения жировой намазки состоит в том, что к пищевому маслу добавляют моно- и диглицериды жирной к-ты или их смесь при т-ре, обеспечивающей растворимость моно- и диглицеридов в исходном масле. Затем смесь подвергают быстрому охлаждению, в результате чего в масле происходит образование микрокристаллов добавленных глицеридов. Колич. состав намазки (в вес. ч.): 80—90 исходного пищевого масла, 10—20 жирных к-т или смеси их и 0,5—2,0 полиалкиленгликолевого эфира жирных кислот. Г. Фрид

25086 П. Способ изготовления жировых эмульсий (Method for the production of fat emulsions) [Benckiser Ges. Chemische Fabrik]. Англ. пат. 739270, 26.10.55

При изготовлении жировых эмульсий используется в качестве эмульгатора плазма крови, получаемая путем центрифугирования крови, предварительно обработанной для предотвращения коагуляции. В качестве стабилизаторов этих эмульсий применяются полимерные фосфаты, в особенности двойные и комплексные соли с двумя или более катионами (Na, K, Mg, Ca, Al), или ортофосфаты, а также соли молочной, винной, лимонной и адипиновой к-т. Плазма крови, как эмульгатор эмульсий, может применяться в жидком виде или же в высушенном виде и затем растворенном в водн. р-ре полимерного фосфата. Жировые эмульсии могут употребляться для ввода жира в колбасные изделия, в произ-ве маргарина и при изготовлении медицинских кремов. Г. Фрид

25087 П. Способ производства мыла (Procédé de fabrication de savon) [Hugh Highgate & Cny Ltd]. Франц. пат. 1088727, 9.03.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 5, 979 (франц.)]

Смесь жирной к-ты с жирными спиртами нагревают при перемешивании с избытком безводн. щелочи при т-ре $\leqslant 280°$. Применяют ненасыщ. жирные спирты с прямой цепью, содержащие 14 атомов С в кол-ве $\geqslant 1,5\%$ от веса смеси. Получают светлый продукт высокого качества. В. Красева

25088 П. Моющие средства и их производство. Томас, Браун (Washing agent and in the manufacture thereof. Thomas Richard, Brown Conrad B.) [Lever Brothers & Unilever Ltd]. Канад. пат. 516324, 6.09.55

Патентуется не содержащее мыла моющее средство, употребляемое для мойки хлопка. В безмыльном детергенте, содержащем Na-соли сульфированных жирных спиртов и продукты конденсации изетионовой к-ты, таурина, саркозина и метанилина с радикалами жирных к-т, уменьшают колич. нейтр. солей до $\leqslant 5\%$. Смешивают 1 ч. полученного детергента с 0.5—1,5 ч. полифосфата щел. металла. О. Сладкова

25089 П. Поверхностноактивные вещества. Брандпер (Surface active agents. Brandner John D.) [Atlas Powder Co.]. Канад. пат. 515848, 23.08.55

В качестве поверхностноактивных в-в патентуются оксазолиновые производные общей ф-лы $N{=}C(R^1){-}OCH_2C(R^2)R^3AOH$ (циклич.), где R^1 — алифатич. углеводородный радикал с 7—17 атомами С, R^2 — H или CH_3, R^3 — низкомолекулярный алкилен, а A — полиалкиленовый радикал с 2—20 оксиэтиленовыми и (или) оксипропиленовыми группами, в частности оксиполиоксиэтиленовый эфир 2-гептадеценил-4-метил-4-оксиметил-2-оксазолина с 2—20 оксиэтиленовыми группами на 1 оксазолиновый остаток, напр. оксидиоксиэтиленовый и оксидекаоксиэтиленовый эфиры 2-гептадеценил-4-метил-4-оксиметил-2-оксазолина. Я. Кантор

25090 П. Аппарат для обработки жидкостей и способ его применения. Мак-Киннон (Apparatus

for reacting liquids and method of using. MacKinnon Bernard R.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Канад. пат. 506748, 26.10.54

Патентуются аппарат и способ получения жидких детергентов типа Na-солей алкиларилсульфонатов, в частности Na-соли алкилбензолсульфокислоты (сульфанола). Аппарат — герметически закрытая, вертикальная цилиндрич. пустотелая камера, у днища которой смонтирован инжектор. В инжектор непрерывно поступает смесь алкиларилсульфокислоты, H_2SO_4 и водн. р-ра Na_2CO_3 (70—80% кол-ва требуемого для нейтр-ции до pH 7). Давление, развиваемое CO_2, образующейся при нейтр-ции, достаточно для выброса смеси из инжектора и тонкого распыления ее в объеме камеры. Выделяющееся при нейтр-ции тепло испаряет воду, пары которой отводятся с верха камеры. На дне камеры накапливается жидкая масса частично нейтрализованных алкиларилсульфонатов и H_2SO_4. После отвода из камеры добавкой NaOH доводят pH массы до 7, получая Na-соль алкиларилсульфоната. Н. Путов

25091 П. Продукты конденсации окиси пропилена и жирных кислот. Баркер (Condensation product from propene oxide and fatty acids. Barker George E.) [Atlas Powder Co.]. Канад. пат. 516700, 20.09.55

Патентуются продукты конденсации окиси пропилена с ненасыщ. жирными к-тами, содержащими 11—20 атомов С (к-ты соевого и льняного масел, ундециленовая к-та). О. Сладкова

25092 П. Жидкие детергенты. Милс, Стрейн (Compuestos liquidos detergentes. Millis Victor, Strain Bruce) [The Procter & Gamble Co.]. Мекс. пат. 55641, 21.07.55

Жидкий конц. детергент, устойчивый к помутнению, осаждению твердых частиц и желатинизации при 10°, в основном состоит из: 1) 40—75% смеси: а) синтетич. анионного детергента в кол-ве <10% от веса электролита и <30% от веса всей композиции, состоящего из солей анионных детергентов, содержащих сульфаты и сульфонаты NH_3 и аминов ф-лы R_2NCR_3, где R — H, алкил или алкилол, содержащий ⩽3 атома С. Общее кол-во атомов С во всех R должно быть ⩽9. б) Органич. в-ва, состоящего в основном из алкилоламина типа этаноламина и глицероламидов жирных насыщ. к-т, содержащих 12—14 атомов С. Кол-во алкилоламина составляет 10—50% от веса анионного детергента. 2) 25—60% р-рителя. Для данной смеси р-рителем является смесь воды со спиртом (этанол, пропанол, *изо*-пропанол). Воды должно быть ⩾15%, а р-рителя ⩽80%, что достаточно для того, чтобы электролит при 10° оставался в виде суспензии. И. Гонсáлес — Франáндес

25093 П Способ получения веществ, понижающих поверхностное натяжение и способ их применения. Рейк-ван-дер-Грахт (Procécé de préparation de produits réduisant la tension superficielle et application de ces produits. Rijck v. d., Gracht W. J. F., de) [Unilever N. V.]. Франц. пат. 1053602, 3.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 36, 8524 (нем.)]

В качестве в-в, понижающих поверхностное натяжение, патентуются частичные сложные эфиры поликонденсатов оксикарбоновых к-т, содержащих ⩾8 атомов С, с поликонденсатами многоатомных спиртов, содержащих ⩾ 3 атома С. Монооксистеариновую к-ту нагревают 14,5 час. в вакууме при 200°, и 100 ч. полученного продукта этерифицируют в течение 6,5 час. с 10 ч. полиглицерина ($n^{65}D$ 1,4812). В. Уфимцев

См. также: Жиры: методы определения перекисного числа 23518. Мыла: бактерицидное действие инвертных мыл 7279Бх; диализ р-ров мыл и детергентов 22578

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

25094. Специальные сахара для пивоваренной и пищевой промышленности.— (Special sugars for brewers and food manufacturers. George clark's production methods.—), Food Manufacture, 1956, 31, № 7, 267—271 (англ.)

Описано произ-во из тростникового сахара-сырца инвертного сахара и «карамели»—окрашенного сиропа инвертного сахара, которые находят применение в произ-ве пива, вина, безалкогольных напитков, соусов и других продуктов. Сахар-сырец подвергают рафинации, растворению, инвертированию H_2SO_4, нейтр-ции кальцинированной содой, обработке активированным углем, двойному фильтрованию на фильтпрессах и увариванию в вакуум-аппарате до получения сиропа. Твердый инвертный сахар готовят кристаллизацией полученного сиропа в бумажных мешках. «Карамель» получают нагреванием сиропа инвертного сахара с аммиаком. В методы контроля произ-ва входит определение изоэлектрич. точки «карамели» и стабильности ее в различных жидкостях. А. Кононов

25095. Образование двойных соединений сахарозы. Псевдо-двойные соединения. Часть II. Келли (Sucrose double compound formation pseudo-double compounds. Part II. Kelly F. H. C.), Internat. Sugar J., 1956, 58, № 691, 190—192 (англ.)

Изучалась растворимость сахарозы в воде в присутствии NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, NH_4Cl, NH_4I, NH_4NO_3 в состоянии насыщения при т-ре 30 и 60°; для состояния равновесия тройной системы доброкачественность р-ра (*P*) определялась по ф-ле: $P = M_1/M_1 + M_2$, где M_1 — кол-во *г/молей* сахарозы, приходящееся на 1000 *г* воды, M_2 — кол-во *г/молей* второго компонента (NaCl и др.), приходящееся на 1000 *г* воды при условии, что р-р насыщен как сахарозой, так и вторым компонентом. Указывается, что в практике работы тростниковосахарных з-дов наблюдались случаи кристаллизации сахарозы одновременно с KCl, или с $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, K_2SO_4 или с аконитатом кальция. Часть I см. РЖХим, 1957, 2817 Г. Бенин

25096. Рентгенодиффрактометрическое и микроскопическое изучение кристаллизации аморфной сахарозы. Палмер, Дай, Блэк (X-ray diffractometer and microscopic investigation of crystallization of amorphous sucrose. Palmer K. J., Dye Walter B., Black Dale), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 1, 77—81 (англ.)

При высушивании в распылительной сушилке водн. р-ра, содержащего 43% сахарозы, получается порошок аморфной сахарозы с частицами диам. 5 *μ*, при хранении которого сахароза переходит из аморфного в кристаллич. состояние. С помощью рентгенодиффрактометра и поляризационного микроскопа было изучено поведение аморфного порошка сахарозы при хранении его при 24° и относительной влажности воздуха 30 и 32,5%; кроме того, было установлено влияние на скорость перехода сахарозы из аморфного в кристаллич. состояние добавления к порошку перед его хранением 5% мелко измельченных кристаллов сахарозы. Выяснилось, что при относительной влажности воздуха в 30% влажность порошка быстро увеличивается и на 6-й день хранения составляет 5,3%; падение влажности начинается на 12-й день и к 22 дню хранения влажность порошка снижается до 4,6%. Далее влажность порошка быстро уменьшается почти до 0 и в это же время на 28-й день хранения, вся са-

хароза переходит в кристаллич. состояние; этот переход резко ускоряется при повышении относительной влажности воздуха до 32%, равно как и при предварительном добавлении измельченных кристаллов сахарозы. Г. Бенин

25097. Зависимость доброкачественности кристаллов сахарозы от доброкачественности сахарных растворов и сиропов. Терек (Zavisnost čistoće kristala saharoze od čistoće šećerovine i matičnog sirupa — kvocijent prave melase. Terek Ljudevit), Tehnika, 1956, **11**, № 7, 1069—1071 (сербо-хорв.; рез. англ.)

На основании закона адсорбции Ленгмюра и определения кол-ва кристаллов сахарозы по ф-ле Хулло-Сухомела выведено ур-ние, позволившее установить зависимость между доброкачественностью кристаллов сахарозы и доброкачественностью маточного р-ра в начале и в конце кристаллизации с учетом адсорбции несахаристых в-в. Г. Бенин

25098. Зависимость между выработкой белого сахара, свеклой и сахаристостью. Драховская, Шандера (Vztah mezi výrobou bílého cukru, cukrovky a cukernatosti. Drachovská Miroslava, Šandera Karel), Listy Cukrovarn., 1956, **72**, № 9, 199—201 (чеш.; рез. русс., нем.)

В целях разработки методики прогнозов и перспективного планирования наиболее эффективных мероприятий по развитию произ-ва белого сахара авторы на основе теоретич. соображений и статистич. обработки отчетных материалов по сахароварению вывели зависимость между выработкой белого сахара, свеклой и ее сахаристостью. В частности, указывается, что при ежегодном приросте произ-ва белого сахара на 8% увеличение его выработки на 50% потребует повышения поставки свеклы на 39%. Более медленный темп прироста выработки, напр. на 5%, для достижения того же процента повышения выработки сахара на 50%, потребует уже увеличения кол-ва переработанной свеклы на 43%. Н. Баканов

25099. Несколько сведений к проблеме переработки свекловичных хвостиков. Странский (Několik poznatku k problému zpracováni řepných kořínků. Stránský Karel), Listy cukrovarn, 1956, **72**, № 8, Inform. služba, 17—20 (чеш.)

Публикуются результаты исследований состава свекловичных отходов сахарных з-дов и опыты по их разделению и переработке. Установлено, что в отходах свеклы хвостики составляют ~ 23%, дробленые части 25% и балласт 52% (камень, загрязнения, волокна). Для выделения из отходов полезной части рекомендуется гидравлич. метод (описана схема аппарата); исследования показали возможность выделения хвостиков и обломков корня до 80% их кол-ва; последовательное соединение 2 аппаратов увеличивает выделение полезных частей отходов и улучшает их разделение. Проверены несколько способов извлечения из отходов свеклы сахара; дробление между рифлеными вальцами или прессование позволяет извлечь 75—75,76% сахара, а тонкий размол отходов повышает выход сахара до 88,33—90,1%. Рекомендуется технологич. схема улавливания, очистки, разделения и переработки ценных отходов сахарной свеклы. Н. Баканов

25100. Определение теплопроводности свеклы. Гавель (Stanoveni teplotni vodivosti řepy. Havel Josef), Listy cukrovarn., 1956, **72**, № 10, 228—230 (чеш.; рез. русс., нем.)

Описана методика эксперим. работ по определению теплопроводности свекольной ткани и результаты обработки полученных данных от 75 практич. измерений. Показано графически, что эти результаты очень близко сходятся с данными Классена. Установлено, что теплопроводность свеклы сильно меняется в зависимости от размера корня и т-ры. Среднее значение коэфф. теплопередачи вычислено в размере 7,6 · 10 *см²/мин*, который входит в качестве множителя в обычное дифференциальное ур-ние теплопередачи. Н. Баканов

25101. Измерение проницаемости свекловичной ткани для сахарозы. Плишка (Měřeni propustnosti řepné tkáně pro sacharosu. Pliška Vladimír), Listy cukrovarn, 1956, **72**, № 10, 230—232 (чеш.; рез. русс., нем.)

Описана методика эксперим. исследований по измерению проницаемости свекловичной ткани для сахарозы; а также теоретич. обоснование и способ обработки приведенных на диаграммах и таблицах результатов исследований. На основе 57 определений установлена средняя величина коэфф. проницаемости ткани свеклы для второго ур-ния диффузии Фрицека в размере $5{,}44 \cdot 10^{-4}$ *см²/мин* при колебаниях от этой средней величины для разных размеров корня до 50%. Особенно высоким коэфф. проницаемости отличается полусахарная свекла крупного размера. Нормальная замороженная и больная свекла значительно снижает этот коэффициент. Н. Баканов

25102. Неопределенные потери на диффузионной батарее. Гамоус (Neznámé ztráty v difusni batarii. Hamous J.), Listy cukrovarn., 1956, **72**, № 8, Jnform. siužba, 23—24 (чеш.)

Неопределенные потери на диффузионной батарее возникают в результате микробиологич. процессов и могут достигать 0,3% сахара по весу свеклы. Снижение этих потерь достигается поддержанием на всей батарее т-ры >70°. Значительные потери здесь, однако, могут происходить из-за неправильного подсчета откачки диффузионного сока при т-ре >20°, откачка обычно учитывается по объему, а затем уже пересчитывается на вес. Приведена таблица, иллюстрирующая разницу между объемной и весовой откачками (принятыми в размере 110%) в зависимости от т-ры сока. Превышение потерь сахара против вычисленных по объемной откачке при 50° уже достигает 0,19%. Рекомендуется постоянная регистрация не только объемной откачки диффузионного сока, но измерение и вычисление средней т-ры. На основе этих данных необходимо подсчитывать весовую откачку сока, вводить поправки на его объем в зависимости от т-ры. Приводится таблица уд. веса диффузионного сока при различных т-рах и плотности. Н. Баканов

25103. Об истощении паток некоторых заводов в производственной кампании 1955—1956 года и способ работы на станции последнего продукта. Мирчев, Фримлова (O vyčerpanosti melas některých cukrovarů v kampani 1955/56 a vedeni zadinové práce. Mirčev A., Frimlova Z.), Listy cukrovarn, 1956, **72**, № 9, 201—204 (чеш.; рез. русс., нем.)

Произведена опытная кристаллизация 14 образцов паток (П) различных з-дов с определением их нормальной доброкачественности. Кривые обессахаривания П показаны графически; они значительно отличаются друг от друга. Выявленная зависимость доброкачественности П и их плотности в состоянии насыщения позволяет регулировать работу утфелемешалок и определять величину раскачки. Отмечается, что «постоянная» величина раскачки не может быть одинаковой для всех з-дов и для каждого сезона и является величиной переменной, зависящей от оптимального режима работы на станции последнего продукта, отличающегося для каждого з-да. Н. Баканов

25104. Образование труднофильтрующихся соединений на дефекации и сатурации. Заводский,

Веселый (Vznik tažko filtrujúcich zlúčenin pri čereni a saturácii. Závodský Ladislav, Veselý Vladimir), Listy cukrovarn., 1956, **72**, № 9, 209—212 (словац.; рез. русс., нем.)

Для нахождения оптимальных условий фильтрации (Ф) сахарных сиропов исследованы некоторые процессы новейших способов дефекации и сатурации — при рециркуляции сока, при прогрессивной преддефекации, при пересатурировании, при однокотловой дефекации и т. п. При исследовании скорости Ф и вязкости соков было установлено, что все эти методы, улучшающие Ф соков 1-й сатурации, одновременно снижают вязкость и улучшают фильтруемость чистых р-ров комплекса сахароза — известь при отсутствии колл. несахаров. Хорошая Ф соков такого состава достигается при pH 9, причем получается миним. кол-во нерастворимых колл. комплексов сахароза — Ca-анион. При pH 9 достигается очень быстрое разложение комплексных соединений. Для достижения хорошей Ф, кроме того, необходимо пользоваться тщательно измельченной и свежеприготовленной известью, что значительно ускоряет распад комплексов. Наилучшие результаты получаются при осаждении $CaCO_3$ в границах образования карбонат-бикарбанат. Н. Баканов

25105. Определение щелочей в мелассе. Фримлова, Фримл (Stanoveni alkálií v melasách. Frimlová Zdeňka, Friml Miroslav), Listy cukrovarn., 1956, **72**, № 10, 225—226 (чеш.; рез. русс., нем.)

Приведены результаты сравнительных определений содержания щелочи в 36 пробах мелассы (произ-ва 1953 и 1954 гг.) двумя методами — обычным аналитич. и по ф-ле Каролана, на основе определения электропроводности р-ров паток. Установлено, что оба метода определений в мелассах 1954 г. давали хорошо совпадающие результаты. Для получения близких результатов по обеим методам в мелассах выработки 1953 г. фактор в ф-ле Каролана пришлось увеличить с 14,0 до 14,5. Необходимость изменения фактора объясняется различными вегетативными условиями: 1953 г. имел нормальное кол-во осадков, а 1954 г. был излишне влажным, приближающимся к условиям Ирландии, для меласс которой в ф-ле Каролана берут фактор 14,5. Н. Баканов

25106. Комплексометрическое определение солей Ca в соках. Вальтер, Чиж (Komplexometrické stanovení vápniku ve šťávách. Valter Vladimir, Čiž Karel), Listy cukrovarn., 1956, **72**, № 9, 205—208 (чеш.; рез. русс., нем.)

Изложено теоретич. обоснование, методика и результаты исследований по разработке комплексометрич. метода определения кол-ва солей Ca титрования 0,05 *M* комплексоном в присутствии индикатора мурексида (аммонийной соли пурпуровой к-ты). Титрование должно проводиться в щел. среде при pH 12 и с применением триэтаноламина, маскирующего вредное влияние прочих металлов. Установлено, что Al и Fe маскируются хорошо, а Cu и Mn лишь частично и только в слабых р-рах. Присутствие Mg и NH_4 не оказывает влияния на точность титрования. Прямое титрование надежно лишь при слабой окраске титруемого р-ра (менее 1,5 ед. Штаммера). Фотоколориметрич. титрование возможно и для более окрашенных р-ров (при 1,5 ед. Штаммера). Прямое титрование возможно в присутствии колл. в-в. Соки с относительно высоким содержанием солей Ca (более 100 *мг* в 100 ч. сухого в-ва). Исследования комплексометрич. методами давали более высокие результаты, чем манганометрич. способ. Н. Баканов

25107. Количественное определение аминокислот в мелассе при помощи хроматографии. Мариани, Чиферри, Торрака (Quantitative chromatographic estimation of amino-acids in molasses. Mariani E., Ciferri A., Torraca G.), Internat. Sugar J., 1956, **58**, № 690, 156—158 (англ.)

Пользуясь различными фракциями элюата при пропуске р-ров, содержащих аминокислоты через колонки высотой 110 и 20 *см*, заполненных ионитом «Дауэкс-50», можно идентифицировать на основе данных по определению оптич. плотности состав аминокислот свекловичной мелассы итальянских сахарных з-дов. Было найдено (в *мг* на 1 *г* мелассы): аспарагиновой к-ты 1,9; треонина 0,2; серина 0,5, глютаминовой к-ты 5,0, глицина 1,1; аланина 5,6; валина 1,8; изолейцина 3,2; лейцина 2,8; тирозина 4,7; фенилаланина 0,1; γ-аминомасляной к-ты 2,8; лизина 0,5 и аргинина 0,3. Г. Бенин

25108. Исследования по утилизации продуктов переработки сахарного тростника. Фернандес-Гарсия, Колон (Research on the utilization of sugar cane products. Fernandez Garcia R., Colon A. A.), Sugar J., 1956, **18**, № 12, 65—67, 80 (англ.)

25109. Перспективы сахарной промышленности в Пуэрто-Рико. Гарсия-Мендес (The future of the sugar industry of Puerto Rico. Garcia Mendez J. B.), Sugar J., 1956, **18**, № 12, 36, 38 (англ.)

25110. Опытное определение оптимального периода работы решофера диффузионного сока. Яловецкий (Pokusné stanovení optimálni doby zapojení zahřivače difusni šťávy. Jalovecký Jan), Listy cukrovarn., 1956, **72**, № 10, 227—228 (чеш.; рез. русс., нем.)

Сообщается методика и результаты эксперим. работ на 5 сахарных з-дах по практич. определению оптимальной длительности работы решоферов диффузионного сока. В результате теоретич. обработки полученных величин установлено, что максим. использование их поверхности нагрева после 4-часовой очистки достигается в течение первых 10—35 час. работы. Н. Баканов

25111. Побочные продукты синтеза декстрана. Косинский (Produkty uboczne biosyntezy dekstranu. Kosiński Konrad), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 11, 479—480 (польск.)

Цель работы — колич. определение побочных продуктов, образующихся при декстрановом брожении, и использование их для снижения стоимости его произ-ва. Из побочных продуктов представляют интерес фруктоза и непереродившая сахароза. Испытывалась возможность использования их для получения сиропа для потребительских целей и применения сахаров, входящих в состав сиропа при помощи этанолового и лимонного брожения. На основании проведенной работы автор считает возможным применять сироп для этанолового и лимонного брожения как дополнительный продукт к патоке. Использование оставшихся сахароз снизит стоимость сырья на 10%. Р. Шур

25112. Растворимый крахмал. II. Получение растворимого картофельного крахмала путем обработки хлорноватистокислым натрием. III. Действие хлорной извести на картофельный крахмал. Такэтоми, Судзуки (可溶性澱粉に關する研究. 第2報.次亜鹽素酸ソーダによる馬鈴薯澱粉の可溶性化. 第3報。漂白粉懸濁液による馬鈴薯澱粉の可溶性化. 武富昇, 鈴木晴男), 工業化學雑誌, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 2, 143—149; № 8, 584—585 (япон.)

Картофельный крахмал подвергали действию различных кол-в NaClO. Изучены свойства полученных продуктов. По мере перевода крахмала в растворимый увеличивалось кол-во карбоксилов и уменьшался размер молекул. Изучены свойства амилозы, выделен-

ной из полученного растворимого крахмала. Картофельный крахмал подвергали действию хлорной извести при 30°. Изучены механизм происходящей р-ции и свойства полученных продуктов. Ким Су Ен

25113. Влияние некоторых условий вываривания водорослей фурцеллярия на свойства получаемого из них студня. Швецова И. А., Сб. студ. науч. работ. Моск. ин-т нар. х-ва, М., Госторгиздат, 1956, 59—64

Добавление KOH, $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$ при вываривании водорослей фурцеллярия (*Furcellaria fastigiata*) увеличивает прочность получаемого студня, а KOH и $CaCl_2$ повышают также т-ру плавления студня и застудневания отвара в прямой зависимости от добавляемых кол-в. Наибольшая прочность студня получена при добавлении KOH с последующей нейтр-цией к-той. При промывке студня в воде цвет от коричневого переходит к светло-серому, в тонких слоях происходит полное обесцвечивание. Полученные студни по прочности и т-ре плавления приближаются к студням агара, но еще значительно уступают последним. А. Прогорович

25114 П. Разложение декстрана (Degradation of dextran) [Commonwealth Engineering Co. of Ohio]. Англ. пат. 721484, 5.01.55

Активизированный аминокислотой фермент, репродуцирующий декстран и разлагающий последний в водн. среде, получают выращиванием плесени *Aspergillus*, в частности штамма *Aspergillus wentii* в питательном р-ре, содержащем декстран. Фермент можно отделить от среды культуры фильтрацией и осаждением из фильтрата, добавляя ацетон или диоксан. Фермент можно также высолить добавлением сульфата аммония, сульфата натрия или хлорида натрия к фильтрату. Для получения порошка осадок может быть высушен. Г. Галкина

25115 П. Непрерывный процесс диализа для производства клинического декстрана. Шертер (Continuous dialysis process for the production of clinical dextran. Shurter Robert A.) [Comercial Solvents Corp.]. Пат. США 2717853, 13.09.55

Непрерывный процесс произ-ва декстрана однородного мол. веса, состоящий в том, что р-р декстран-сахарозы и р-р сахарозы непрерывно протекают в противоположных направлениях вдоль диализирующей мембраны. Выходящий поток декстран-сахарозы представляет собой р-р декстрана однородного мол. веса, а выходящий поток сахарозы содержит в основном фруктозу. Г. Галкина

25116 П. Процесс производства крахмальной патоки. Смит, Олсон (Process of manufacturing starch syrup. Smith Clifford E., Olson Eldred K.) [A. E. Staley Manufacturing Co.]. Канад. пат. 518319, 8.11.55

Патентуется улучшение процесса обработки сиропа, в частности зеленого, полученного при гидролизе крахмала сначала к-той, а затем ферментом. Улучшение заключается в том, что проводится раздельная обработка конвертированного сиропа на катионообменнике, работающем по водородному циклу, а затем на кислотном абсорбенте. Для окончательного обмена ионов сироп пропускается еще раз через катионообменник, работающий по водородному циклу. Во время обработки на втором катионообменнике pH поддерживается не ниже ~2,4. Даны технологич. схемы патентуемого улучшения процесса. Н. Баканов

26117 П. Химически модифицированные крахмалы и их применение. Шейне, Чеймберс (Chemically-modified starches and their uses. Schoene Dwight L., Chambers Victor S.) [Dominion Rubber Co. Ltd]. Канад. пат. 510141, 15.02.55

Патентуется метод получения модифицированных крахмалов хим. способом путем соединения их с дивинилсульфоном в присутствии катализатора, благодаря чему образуется нерастворимый в воде продукт. Весовое отношение дивинилсульфона к крахмалу находится в пределах от 0,1 до 50%. Н. Баканов

25118 П. Аппарат и метод для заварки крахмала. Мартин (Starch cooking apparatus and method. Martin Furman H.) [The Springs Cotton Mills]. Канад. пат. 514004, 21.06.55

Патентуется аппарат, состоящий из открытого сосуда для помещения порции крахмала и выносной вертикальной закрытой варочной камеры. Последняя снабжена вертикальным паровым барбатером почти по всей высоте камеры. Между нижним патрубком сосуда и варочной камерой включен циркуляционный центробежный насос. На циркуляционной линии, в верхней ее открытой части, имеется подпорный вентиль, при помощи которого поддерживается противодавление в варочной камере и насосе на желаемом уровне. Установка снабжается пирометром, регистрирующим т-ру варки, который соединен с чувствительным реле, управляющим кол-вом подаваемого пара в барбатер варочной камеры. Такой автомат позволяет удерживать т-ру варки на желаемом уровне. Метод варки состоит в интенсивной циркуляции крахмальной суспензии, поступающей из нижней части сосуда в центробежный насос и нагреваемой открытым паром через барбатер в варочной камере, давление в которой поддерживается на желательном уровне. Варка прекращается по достижении клейстером определенной вязкости. Приведена схема аппарата. Н. Баканов

См. также: Показатели преломления р-ров декстрозы 22339. Синтез дисахаридов с помощью препаратов из гороха 23116. Определение альдегидных звеньев в кукурузном крахмале 23539. Защита от коррозии диффузионных аппаратов 25450.

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

редакторы: *М. С. Гарденин, А. М. Емельянов*

25119. Особенности венгерской дрожжевой промышленности. Суплинский (Ciekawostki węgierskiego przemysłu drożdżowego. Supliński Julian), Techn. przem. spożywcz., 1956, 5, № 9, 305—309 (польск.)

Описание способов и оборудования произ-ва дрожжей в Венгрии по сопоставлению с таковыми в Польше. Приведены схема установки и аппаратуры для сушки дрожжей по патенту «Niro Atomizer Kopenhagen», схема отстойников для суперфосфатной смеси и сопоставимые венгеро-польские качеств. показатели хлебопекарных прессованных и сушеных дрожжей. Г. Ошмян

25120. О технологических режимах приготовления дрожжей. Крейпе (Betrachtungen zur Kunsthefefürung. Kreipe Heinrich) Branntweinevirtschaft, 1956, 78, № 8, 178—182 (нем.)

Обзор способов приготовления дрожжей для засева крахмалистых заторов. Применение прессованных хлебопекарных дрожжей противопоставляется двум способам ведения дрожжей: сернокислотному (с добавлением разб. H_2SO_4) и молочнокислому (с введением *Bact. Delbrücki*), односуточные дрожжи сернокислотного ведения более эффективны в спирт. произ-ве, чем двухсуточные молочнокислого ведения, по простоте приготовления и отсутствию потерь сахара на образование в дрожжевом заторе молочной

к-ты. При наличии аппаратуры целесообразно применять непрерывный способ приготовления засевных дрожжей. Приведены краткие сведения о технологии этих способов ведения дрожжей. М. Плевако

25121. Разработка и внедрение метода предварительной обработки дрожжей, применяемых для производства витамина D_2, с целью увеличения содержания в них эргостерина. Карчевская (Opracowanie i wprowadzenie metody prekursorowania drożdży stosowanych do produkcji witaminy D_2 w celu zwiększenia w nich zawartości ergosterolu. Karczewska H.), Przem. rolny i spożywczy, 1954, **8**, № 11, 428—429 (польск.)

Показано, что интенсивным перемешиванием 4% эмульсии дрожжей в 2%-ном р-ре сахаров в течение 3 час. при 28° достигается увеличение содержания эргостерина на 136—168%; перемешивание такой же эмульсии в 0,05 *M* р-рах солей органич. к-т дает прирост на 94—220%, при первоначальном содержании в дрожжах 0,2—0,45% эргостерина. Лучшие результаты получены с пекарскими дрожжами, начальное содержание эргостерина в которых равно 1—3%. Е. Гурвич

25122. Определение сырой клетчатки в дрожжах. Нёйман (Bestimmung der Rohfaser in Hefe. Neumann Fritz), Z. analyt. Chem., 1956, **152**, № 1-3, 162—168 (нем.)

На основании критич. обзора методов определения сырой клетчатки в дрожжах и полученных данных о ее содержании указывается, что понятие «сырая клетчатка» в своем первоначальном значении (трудноусвояемая целлюлоза) теряет смысл в применении к дрожжам. В практич. анализе кормовых дрожжей метод Леппера (Lepper W., Z. Tierernähr. Futtermittelkunde, 1940, 4, 217) признан наиболее приемлемым. Библ. 13 назв. А. Емельянов

25123. Американская литература за 1954 г. по химии брожения. Дитрих (Die Gärungschemie 1954 im Spiegel der amerikanischen Literatur. Dietrich K. R.), Branntweinwirtschaft. 1955, **77**, № 24, 487—491 (нем.)

Выдержки из обзора Бича и Шуля (см. РЖХим, 1956, 79907) (этиловый спирт, уксусная и лимонная к-ты, микроорганизмы как источники белка, стерины и жиры, превращение стероидов, антибиотики, витамины, сточные воды, ферменты). Библ. 47 назв. А. Емельянов

25124. Промышленная оценка применения плесневых амилаз для получения спирта из зернового сырья. Хансон, Бейли, Мальцан, Корман (Plant scale evaluation of a fungal amylase process for grain alcohol. Hanson Austin M., Bailey T. A., Malzahn Ronald C., Corman Julian), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 10, 866—872 (англ.)

Исследована в производственных условиях технологич. пригодность и экономичность получения спирта с осахариванием зерновых заторов плесневыми амилазами культуры (*Aspergillus niger* NRRL 337), выращенной глубинным способом. Установлено, что этот процесс более легко осуществим, чем другие аэробные брожения, что обусловлено кислой р-цией среды при брожении и относительно коротким временем брожения. Отрицательным моментом является меньшая разжижающая активность плесневых амилаз по сравнению с солодовыми. Введение дополнительного танка для разжижения затора удовлетворительно разрешает эту проблему. Этим способом может быть использовано до 50% поврежденного зерна без ущерба для выхода спирта. Время сбраживания затора при этом способе удлиняется, в связи с чем требуется ~30% дополнительной емкости бродильной аппаратуры. Несмотря на это, способ является более экономичным по сравнению с обычным способом осахаривания заторов. С. Пронин

25125. Первые опыты по производству спирта из патоки непрерывным способом. Чэнь Тао-шэн, Чжоу Цзянь-пин (連續發酵法由糖蜜製造酒精初步實驗. 陳騊聲, 周謙平), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, 9, № 11, 474—477, 487 (кит.)

25126. Сопоставление нового осахаривающего препарата «Диаспирт» с сушеным зерновым и грибным солодами. Кильц, Грюблер (Diaspirit, ein neues Verzuckerungsmittel im Vergleich mit Darrmalz und Pilzmalz. Kilp W., Grübler H.), Alkohol Ind., 1956, **69**, № 18, 459—461; № 19, 501—504 (нем.)

Препарат «Диаспирт» вырабатывается в ФРГ. Лабор. опытами выявлено, что выход спирта, получаемый при использовании его для осахаривания заторов из кафрского сорго в кол-ве 8% или грибного солода, соответственно, повышается на 1,3 и 1,6% по сравнению с выходом, получаемым с 10% сушеного зернового солода (СЗС) и на 6,6 и 6,9% относительных по сравнению с выходом, получаемым с 8% СЗС. В заводских опытах, которые проводились с использованием СЗС высокого качества, «Диаспирт» не дал заметного повышения выхода спирта. Качество полученного спирта оказалось равноценным во всех вариантах. Себестоимость вырабатываемого спирта оказалась одинаковой, «Диаспирт» не нуждается в предварительном помоле, надежен в работе и уже применяется на некоторых спиртовых з-дах ФРГ. Г. Ошмян

25127. О перемешивании массы в бродильном чане продуванием воздуха. Кобаяси (培養槽の通氣攪拌について. 小林次郎), 醱酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1956, **14**, № 2, 45—46 (япон.)

25128. Эффективность продувания воздуха при аэробном брожении. Оно, Танака (好氣培養槽の通氣効率に就いて. 小野英男, 田中正雄), 醱酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment Assoc., 1956, **14**, № 2, 40—42 (япон.)

25129. Технический годовой отчет лаборатории синдиката производства спирта из свеклы за 1955—1956.— (Le rapport technique annuel du laboratoire du syndicat de la distillerie agricole. La fabrications de l'alcool de betterave en 1955—1956.—), Alcool et dérivés, 1956, № 58-59, 121—124 (франц.)

Приведены данные по сахаронакоплению в свекле в периоде вегетации, по технологич. показателям процессов диффузии, мацерации, брожения и перегонки, а также характерные особенности спиртового произ-ва Франции за 1955—1956 г. Г. Ошмян

25130. Непрерывное спиртовое брожение. Шмидркал, Неедльи (Kontinuální lihové kvašeni. Smidrkal M., Nejedlý A.), Kvasný průmysl, 1956, **2**, № 9, 200—203 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Проведены лабор. и полузаводские опыты непрерывного сбраживания паточных заторов. При соблюдении постоянных условий цикл продолжался 12—17 дней при кислотности 0,8—0,9° и содержании спирта в зрелой бражке в пределах 10,5—11%. Наивысший съем безводн. спирта из *м³/сутки* бродильной посуды составил 8,67 *дкл* в условиях притока свежего сусла в нескольких чанах и 7,2 *дкл* в условиях притока сусла однородной конц-ии только в один чан. Выход спирта составил 6,22 *дкл* из 100 *кг* сахара. Приведены схема полузаводской установки с восьмичленной бродильной батареей и подробное описание предлагаемой установки. Г. Ошмян

25131. Пути повышения производительности цехов подготовки зерна при непрерывной тепловой обработке крахмалистого сырья. Кузнецов Н. М., Спирт. пром-сть, 1956, № 3, 5—8

Увеличение диаметра отверстий сита зерновой молотковой дробилки до 5 *мм* или применение чешуйчатых сит с установкой разделителя и аспирацией дробилки позволяет повысить производительность дробилок типов РДБ и ВДБ-3000 на всех видах зернового сырья, при нормальной влажности зерна, не менее чем до 3—3,5 *т* в час. В этих условиях удельный расход энергии на измельчение, включая сортировку, аспирацию и дополнительный подъем, составит 8,5—11 *квт-ч/т* зернового сырья. Приведено подробное описание разработанной схемы подготовки зернового сырья к непрерывной тепловой обработке с учетом вышеупомянутых факторов повышения производительности дробилок. Дальнейшее снижение удельного расхода энергии может быть достигнуто сочетанием узла измельчения с работой дезинтегратора смесителя, в котором зазор между рабочими плоскостями должен быть ограничен 0,5—0,7 *мм*. Г. Ошмян

25132. Потери спирта при брожении. Джха, Дамле, Гупта (Lose of alcohol during fermentation. Jha B. K., Damle W. R., Gupta R. K.), J. Scient. Soc., 1955, 4, 20—24 (англ.)

Размеры потерь спирта в процессе брожения изучались методом бихроматного определения содержания спирта в газах, выделяемых при сбраживании 500 *мл* сусла из сахаротростниковой патоки в круглой литровой колбе. Брожение проводилось при 25, 30, 35 и 40° в течение 48 час. и конечном содержании спирта в бражке в пределах от 3,65 до 10,46%. Установлено, что при 25° потери спирта, при содержании последнего в зрелой бражке в кол-вах 4,26, 6,38, 8,06 и 9%, соответственно, составляют 0,2, 0,39, 0,53 и 0,62%. При повышении т-ры брожения до 40° потери спирта, соответственно, увеличиваются в 1,5—2 раза на каждые 5°. Указывается на целесообразность улавливания спирта из газов брожения. Г. Ошмян

25133. Промывка сивушного масла. Хшановский Ф. А., Спирт. пром-сть, 1956, № 3, 34—36

Для лучшего отслаивания сивушного масла рекомендуется применять горячую люттерную воду (50—70°), подкисленную электролитом, напр. H_2SO_4, до pH 5,5—5,7, которую замешивают в меланжере маслоотделителя с сивушной фракцией (3:1), ограничивая т-ру эмульсии 30—36°. Доведение предела перегонки до стандарта производится добавлением мелкокристаллич. поваренной соли 20—30 *г/дкл* отстоявшегося сивушного масла в отстойнике, из которого предварительно спускают подсивушный слой, возвращаемого через подогреватель в куб аппарата для сгонки спирта. Приведены схемы установок для промывки, декантации и отсаливания сивушного масла. Г. Ошмян

25134. Спиртометрия во Франции и заграницей. Мартрер (L'alcoométrie en France et à l'étranger. Comparaison entre les divers systèmes. Martraire Maurice), Alcool et dérives, 1956, № 58-59, 105—120 (франц.)

Описание существующих систем спиртомеров и способов пользования для определения объемного и весового содержания спирта. Г. Ошмян

25135. Установление кислотности паточных растворов различной концентрации в зависимости от pH. Егоров А. С., Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. и ликеро-водоч. пром-сти, 1956, № 3, 166—171

Разработана номограмма для определения кислотности паточных р-ров в зависимости от pH и расхода к-ты для получения заданных значений кислотности сусла и щелочности патоки. Г. Новоселова

25136. Вода для бродильной промышленности в районе Осака-Кобе (Япония). Такасима (阪神地區における醸造用水問題. 高嶋四誌), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 8, 24—27 (япон.)

25137. Гидролиз пектина под влиянием галофильных дрожжей. Белл, Этчелс (Pectin hydrolysis by certain salt-tolerant yeasts. Bell Thomas A., Etchells John L.), Appl. Microbiol., 1956, 4, № 4, 196—201 (англ.)

Культуры дрожжей, выделенные из огуречного рассола, выращивали на основной жидкой среде, содержащей 0,5% цитрусового пектина, 0,5% пептона, 0,5% соли и 0,25% дрожжевого экстракта, при различных pH и содержании глюкозы. 1 каплю 20%-ного р-ра $CaCl_2$ добавляли к 0,5 *мл* среды, содержащей культуру дрожжей. Образование геля пектата Ca указывало на деэтерификацию пектина под влиянием дрожжей. Отсутствие образования геля указывало на то, что деэтерификации не происходило или происходил гидролиз пектиновой к-ты. Для выяснения характера процесса 0,5 *мл* среды омыляли, добавляя 1 каплю 1 н. NaOH. Отсутствие образования геля (через 30 мин.) свидетельствовало о глюкозидном гидролизе. Если гель не образовывался, культура считалась не вызывающей ни деэтерификации, ни глюкозидного гидролиза. Испытано 139 культур. Из них деэтерифицировали цитрусовый пектин *Debaryomyces, Candida, Endomycopsis, Hansenula, Rhodotorula* и *Zygopichia*, осуществляли глюкозидный гидролиз *Saccharomyces fragilis* и *Saccharomyces cerevisiae*. Г. Новоселова

25138. Определение изопропилового спирта в этиловом методом щелочного титрования по Арчибальду. Яно, Цурута (アルカリ度滴定によるエチル・アルコール中のイソ・プロピルアルコールの含量の決定法. 矢野武, 鶴田秀二), 醸酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1956, 14, № 7, 14—16 (япон., рез. англ.)

Выведено нижеследующее ур-ние взаимосвязи между растворимостью щелочи в спиртовой смеси и содержанием изопропилового спирта в последней: $\lg y = 1{,}676 - 0{,}0244\ X$, где y — lg щелочности верхнего слоя, а X — объемный процент изопропилового спирта в смеси. Г. Ошмян

25139. Об определении спирта и экстракта. Кемпф (Beitrag zur Alkohol- und Extraktbestimmung. Kampf W.), Branntweinwirtschaft, 1956, 78, № 10, 218—221 (нем.)

Приводится оценка точности результатов определения уд. веса вин при пользовании ф-лами или табличными данными. Уточняется методика определения объемного и весового содержания спирта в винах. (РЖХим, 1956, 73477). Г. Ошмян

25140. Полярографическое определение фурфурола. Экстер Я. Э. (Детерминаря полярографикэ а фурфуролулуй. Екстер Я. Е.) Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1956, № 4, 50—53 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделение Молдавии, 1956, № 4, 50—53

Разработан полярографич. метод определения фурфурола (I), пентоз и пентозанов в соках и спиртах. В электролитич. ячейку наливают 2 *мл* ацетатного буфера на pH 7—7,5, 2 *мл* исследуемого р-ра и 3 капли насыщ. свежеприготовленного р-ра Na_2SO_3, оставляют на 5—10 мин. для полного удаления растворенного кислорода, наливают ртуть, погружают в р-р платиновый электрод, затем ртутный капилляр на расстоянии 5—6 *мм* от поверхности ртути, устанавливают скорость истечения ртути из капилляра в одну каплю в 2—3 сек., подбирают соответствующую чувствительность гальванометра и после включения в цепь аккумулятора и гальванометра снимают полярограмму. Конц-ию I в исследуемом р-ре высчитывают по данным полярограммы свежеприготовленного стандартного р-ра I. При определении I в спиртсодержащих р-рах (коньяк) рекомендуется предварительно довести крепость спирта исследуемого и стандартного р-ров до 30%. Пентозы и пентозаны виноградного сока определяют тем же

методом после предварительного перевода их в **I** по принципу метода Толленса. Проверкой описанного метода на х. ч. р-рах **I** выявлена возможность определения **I** в пределах конц-ий от 1,3 до 29,3 *мг/л* с точностью в ±1,8% относительных. Аналогичные расхождения получены при параллельном определении **I** в коньяках полярографич. и ВТУ методами. Г. Ошмян

25141. Пластмасса в ликеро-водочной промышленности. Вальтер (Kunststoffe in der Spirituosenindustrie. Walter Erich), Alkohol Ind., 1956, **69**, № 18, 469—472 (нем.)

Описаны свойства отдельных групп искусств. материалов, получаемых при переработке натуральных в-в, в результате процессов конденсации или полимеризации, а также микропористых материалов из мочевиноальдегидных смол. Исследовалось действие на различные спиртные напитки полиэтиленовых (П) материалов: «Тролен 200», состоящий из П с незначительной присадкой сажи; «Тролен 150 и 175», содержащие смесь П с полиизобутиленом; «Луполен Н», состоящий только из чистого П. Каждую неделю проводили в течение месяца органолептич. оценку обрабатываемых напитков. Выявлено, что «Тролен 200» и «Луполен Н» не оказывают никакого воздействия на качество напитков в течение 3 недель, после которых спирты приобретают неприятный привкус горечи, который становится особенно чувствительным в опытах с «Тролен 150 и 175», между тем как качество ликеров осталось неизменным в этих условиях даже после 4 недель воздействия упомянутых материалов. Признано целесообразным применение в ликеро-водочной пром-сти «Тролен 200» и «Луполен Н» в качестве материала для бидонов, ведер, воронок, измерительной посуды, шлангов, бутылочных пробок, питьевой посуды и трубопроводов, в которых контакт с напитками непродолжителен. Г. Ошмян

25142. Использование хлебного спирта для производства можжевеловой водки «Штайнгегер». Хезелер (Verwendung von Kornfeindestillat zur Herstellung von Steinhäger. Haeseler Georg), Branntweinwirtschaft, 1956, **78**, № 11, 234 (нем.)

Сопоставлением качеств. показателей различных образцов можжевеловой водки «Штайнгегер», приготовленных на разных спиртах, выявлено, что наилучшие показатели дает хлебный спирт ректификат.

Г. Ошмян

25143. Производство и свойства можжевеловой водки «Штайнгегер». Вальтер (Steinhäger. Über seine Herstellung und Beschaffenheit. Walter Erich), Alcohol-Ind., 1956, **69**, № 12, 311—312; № 13, 341—344; № 14, 367—370 (нем.)

Натуральную можжевеловую водку «Штайнгегер» готовят согласно действующим в ФРГ предписаниям сбраживанием затора из ягод можжевельника последующей перегонкой полученной бражки, вторичной перегонкой смеси из можжевелового отгона, хлебного спирта и воды и доведением крепости спирта последнего отгона до 40%. Воспрещено использование посторонних ингредиентов, добавление сахара, осветление и нейтрализация отгонов. Рекомендуется не допускать закисания можжевеловой бражки, а ее перегонку вести несколько дольше достижения нулевой крепости спирта в отгоне, не обогащая при этом отгон можжевеловым маслом. Крепость спирта можжевелового отгона не должна превысить 14%. Отгон, несколько мутноватый, должен содержать незначительные по своему значению сухой остаток и зольность и иметь pH 4,5—5. Отгон нельзя осветлять, так как при этом теряется часть ценных терпеновых соединений. Открытие наличия посторонних ингредиентов в можжевеловых отгоне и водке осуществляется методом фракционированной разгонки 240 *мл* исследуемого образца на биректификаторе и отбором первых 8 фракций по 15 *мл*. Приведены аналитич. показатели ряда исследованных образцов. Г. Ошмян

25144. Местные расы дрожжей для плодовых водок. Стефанова (Местни раси дрожди за плодови ракии. Стефанова Мара). Лозарство и винарство, 1956, **5**, № 3, 172—179 (болг.)

При сбраживании яблочных и сливовых соков в мезгу вносятся вместе с фруктами различные вредные бактерии и плесени, которые при дальнейшей дистилляции придают плодовым водкам неприятные запахи и привкусы: *Monilia* — мышиный привкус: *Bacterium Delbrücku, B. acidi lactici, Granulobacter Saccharobytiricum* дают уксусную, пропионовую и муравьиную к-ты и бутиловый спирт, *Bacterium fluorescens, B. vulgare, Bacilus putrificus* разлагают белковые в-ва на аминокислоты, сероводород, аммиак и др. В результате брожения на дикой микрофлоре значительно возрастает содержание метилового спирта. Из дикой микрофлоры района Кюстендила выделены дрожжи типа *Saccharomyces ellipsoideus*, которые дали хорошие результаты. Дикая микрофлора угнетается предварительной сульфитацией. Содержание метилового спирта в водке при этом значительно снижается. Комплексное действие селекционированных дрожжей и *Torula Pulcherrima* обогащает плодовые водки эфирами. Г. Валуйко

25145. Вид зерна для производства виски. Рихерт (Aus welchem Getreide wird Whisky hergestellt. Richert Rudolf), Alkohol Ind., 1956, **69**, № 17, 436—437 (нем.)

В настоящее время основными видами зерна для произ-ва виски являются ячмень, овес, пшеница, рожь и кукуруза. Указывается, что виски можно готовить из любого вида зерна, причем решающее значение для качества виски имеет применяемый способ его произ-ва. Приводится перечень различных сортов виски и применяемых для произ-ва видов зерна. Г. Ошмян

25146. Переработка отходов производства виски и спирта. Джексон (Whisky and industrial alcohol distillery wastes. Jackson C. J.), Surveyor, 1956, **115**, № 3357, 629—632 (англ.)

Описаны существующие способы использования и переработки барды, лютерной и промывных вод, получающихся при произ-ве солодового, зернового виски и паточного спирта. Основное внимание уделено выпариванию, центрифугированию, фильтрации и биологич. воздействию, раздельно или в сочетании одного с другим. Дана экономич. оценка целесообразности применения того или иного способа, с учетом месторасположения з-да, природных особенностей местности, вида продукции, суточной производительности и размеров необходимых в каждом отдельном случае капиталовложений. Приведены физ.-хим. показатели состава отдельных видов барды и ее концентратов. Г. Ошмян

25147. Некоторые результаты исследований ультразвукового облучения спиртных напитков. Личев Васил (Някои резултати от изследванията върху ултразвуковото облъчване на алкохолните напитки. Личев Васил), Лозарство и винарство, 1956, **5**, № 3, 158—167 (болг.)

Сконструирована ультразвуковая установка на пьезоэлектрич. принципе, мощностью 200 *вт*, с кварцевой пластинкой, с частотой 950 *кгц*. Оптимальная обработка для свежеперегонного коньячного спирта 8 мин., для спирта, бывшего 11 месяцев в бочках, 10 мин. Максим. качество коррелирует с максим. полярографич. волны для альдегидов. При обработке через 3—5 мин. улучшается вкус, затем и букет. Улучшение качества связывается с воздействием ультразвука на взаимодействие альдегидов и ацеталей спирта. При выдержке обработанных образцов в бутылках наступило улучшение качества после 6 месяцев хранения, которое оставалось

неизменным до конца наблюдения (18 месяцев). Автор считает, что ультразвук дает импульс для ускорения процессов, имеющих отношение к старению коньячного спирта. И. Скурихин

25148. **Сорта винограда для коньячного производства. Малтабар В. М.** (Сортуриле де поамэ пентру продучеря коньякулуй. Малтабар В. М.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1956, № 4, 48—50 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1956, № 4, 45—47

Пригодность ряда сортов винограда для коньячного произ-ва исследовалась методами изучения влияния перегоняемых из свежеотжатых выжимок ароматич. в-в на органолептич. качества коньяка, приготовленного путем добавления малых вод, полученных обычно принятым способом или на базе упомянутых сортовых отгонов выжимок, а также путем качеств. оценки коньяков, приготовленных по принятой в коньячном произ-ве технологии из разных сортов винограда. По характеру ароматич. в-в и другим показателям состава ягод выделены 3 группы сортов винограда: сорта для марочных коньяков с белой окраской ягод (Сильванер, Ркацители и Алиготе); местные сорта для марочных и ординарных коньяков с белой или розовой окраской ягод (Плавай, Галбена, Сгигарда, Кабасма белая и Серексия); сорта с густоокрашенной ягодой только для ординарных коньяков (гибриды Зейбель I и Золотой луч). Г. Ошмян

25149. **О составе древесины дубов Армении — как сырье коньячного производства. Джанполадян Л. М., Минджоян Е. Л.**, Изв. АН АрмССР, Биол. и с.-х. н., 1956, 9, № 9, 95—102 (рез. арм.)

Опытной выдержкой коньячного спирта в течение 95 дней с кубиками изучаемых видов дубов Армении при периодической замене воздуха, определении образовавшегося CO_2 и органолептич. оценкой выявлено, что наилучшим коньячным букетом и вкусом обладает спирт, выдержанный на араксинском дубе, затем на грузинском и, хуже всего, на восточном дубе. Хим. анализ выявил различие упомянутых дубов по содержанию водорастворимых соединений дубильных в-в, углеводов, полиуроновых к-т и других компонентов. Приведены показатели составов ядра и заболони дубов. Установлено, что нагрев дуба в токе воздуха при 120—140° до коричневой окраски приводит к хим. изменениям древесины и последняя, при контакте с коньячным спиртом, действует аналогично старой коньячной клепке и коньячный спирт приобретает более приятные коньячные тона, чем при выдержке с необработанным дубом. В термически обработанном дубе заметно возрастает кол-во водорастворимых соединений. Отмечено, что образцы коньяка, получившие высокую дегустационную оценку, имеют наиболее высокий окислительно-восстановительный потенциал. Исследованные образцы араксинского и грузинского дуба могут служить материалом для получения коньяков. Заболонь дубов оказалась непригодной для применения в коньячном проз-ве. Г. Ошмян

25150. **Анализ риса, пригодного для производства сакэ. Нунокава, Кондэ, Урума, Судзуки** (新しい酒造好適米の分析. 布川彌太郎, 小出昭悟, 漆間正夫, 鈴木誠一郎), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1955, 50, № 11, 104—103 (япон.)

Приведены результаты анализа некоторых японских сортов риса. Ким Су Ен

25151. **Производство сакэ. Тэрамото** (清酒. 寺本四郎), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 1, 50—52 (япон.)

25152. **Опыты по производству очищенного сакэ из картофельного крахмала. Муто, Ихара, Хиросэ, Исии, Йосидзава, Фудзии, Сайдзё, Эноки, Тонэкава** (甘藷澱粉使用清酒醸造試験. 武藤浩, 井原辰男, 廣瀬龍也, 石井元三, 吉澤純一, 藤井龍二, 齋上竹次郎, 榎徹, 利根川幹), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1955, 50, № 6, 62—61 (япон.)

25153. **Значение испытания дрожжей в производстве очищенного сакэ. Уэмура** (清酒醸造に於ける酵母検索の意義. 植村定治郎), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, 34, № 2, 117—122 (япон.)

25154. **Осахаривание сусла для производства сакэ. Накано, Сэкино, Мурамацу** (清酒麹の糖化力に就て. 中野陽太郎, 關野善寛, 村松照實), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1954, 49, № 7, 41—39 (япон.)

25155. **Прозрачность сакэ.—** (清酒の澄明度について. 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1956, 51, № 3, 2—4 (япон.)

25156. **Исследования методов распознавания натурального и синтетического сакэ. Исследования компонентов сакэ (2). Андо, Курияма, Акамидзава** (清酒と合成酒の判別法に就いて. 清酒中の成分に關する研究. 第 2 報. 安藤智雄, 栗山一秀, 赤見坂聰), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, 33, № 12, 522—525 (япон., рез. англ.)

Проверен метод с р-цией карамелизации сахара в подщелоченном и кипящем сакэ. Установлено, что степень флуоресценции в УФ-облучении может служить показателем для отличия натурального сакэ от синтетич. Аналогичный результат дает колориметрич. определение с реактивом Folin-Ciocalteu (тирозиновое число). Оба метода пригодны для колич. определения примеси синтетич. сакэ или воды к натуральному сакэ. Начало см. РЖХим, 1957, 2864. Г. Ошмян

25157. **Производство и состав спирта банги. Варле** (Fabrication et composition de l'alcool de Bangui. Varlet F.), Notes afric., 1956, № 71, 74—75 (франц.)

Банги является африканским напитком, получаемым перегонкой, в весьма примитивных условиях, сброженного пальмового сока. Состав средней фракции отгона нижеследующий: крепость спирта 42,5 об.%; экстракта 0,68 *г/л*; общих к-т (по уксусной к-те) 400 *мг*%; молочной к-ты 117 *мг*%; эфиров (по уксусно-этиловому эфиру) 620 *мг*%; альдегидов 3,7 *мг*%; фурфурола О; высших спиртов 51,5 *мг*%. Вкус банги фруктовый, напоминающий вишню. Г. Ошмян

25158. **Достижения в технологии производства пива. Главачек** (Pokroky v technologii piva. Hlaváček F.), Krasný průmysl., 1955, 1, № 1, 3—5 (чеш.)

Испытано применение ультразвука при замочке ячменя: образующаяся H_2O_2 стимулирует прорастание ячменя. Рекомендуется рациональный способ работы на току. Сушка солода производится на сушилках с паровым обогревом. Нагрев газом не получил распространения, применение ИК-лучей не вышло за пределы полузаводских опытов. Испытывается отдельная переработка оболочек солода для улучшения вкуса пива и стабилизации его коллоидов. Применение центрифуг, вакуумфильтров или спец. фильтр-прессов для отделения сусла находится в стадии опытов. Нагрев варочных аппаратов производят горячей водой под давлением. Этим сокращается процесс варки. Указан ряд методов использования хмеля: метод Салача с гидролизом гумулона и лупулона, отдельная переработка хмеля в экстракторах, применение ультразвука. Для удаления горячего коагулята применяют центрифуги или фильтрацию через кизельгур. Охлаждение сусла проводят в оросительных холодильниках, противоточных теплообменниках из нержавеющей стали. Для главного брожения применяют закрытые бродильные чаны. Сепараторы не получили распространения, диатомит применяется более широко. Для тран-

спортировки пива применяют бочки из алюминиевого сплава. Е. Шнайдер

25159. Пиво. Ямамото (ビール. 山本幸雄), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 6, 34—39 (япон.)

Описаны японские сорта пива и способы его произ-ва. Приведена технологич. схема. Ким Су Ен

25160. Опытное приготовление пенящегося и газированного слабоалкогольного напитка из концентрированного виноградного сусла. Бремон, Ружье, Куртуазье (Essais de préparation d'une boisson taiblement alcoolisée mousseuse et gazeuse en partant du mout de raisin concentré. Bremond E., Rougieux R., Courtoisier A.-J.), Terre marocaine, 1956, **30**, № 321, 263—264 (франц.)

Выявлена возможность приготовления напитка, подобного пиву, из виноградного сиропа. В основу рекомендуемого способа произ-ва входят: разбавление сиропа с расчетом получения крепости спирта в напитке в пределах до 5%, добавление к суслу 15—30 *г/л* декстринов, азотистых в-в 1,25—1,75 *г/л*, введение 1% низовых пивоваренных дрожжей, сбраживание при 8—9° в течение 7 дней, перелив в стеклянные бутыли (емк. 50 *л*) и дображивание при 2° в течение 2 месяцев. Приведены хим. показатели по составу готового напитка. Г. Ошмян

25161. Хроматографическое определение сахаров в ходе пивоварения. Винклер (Chromatografické zistóvanie cukrov pri pivovarskom varnom procese. Winkler Robert), Kvasný průmysl, 1956, **2**, № 9, 196—199 (словац.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Методами хроматографии на бумаге и антроново-колориметрическим были исследованы качеств. и колич. изменения состава сахаров в ходе пивоварения. Приведены полученные хроматограммы и соответствующие диаграммы. Г. Ошмян

25162. Заграничные сорта экспортного пива. Хуммель (Zahraniční exportni piva. Hummel Jaroslav), Kvasný průmysl, 1956, **2**, № 7, 153 (чеш.)

Автор уточняет некоторые вопросы в отношении выработки заграницей экспортного пива (П). Для стабилизации коллоидов еще и сейчас применяется метод частичного осаждения белков таннином и реже протолитич. и адсорбционный способы. Однако применение таннинов ухудшает вкус П. При уменьшении содержания белков таннином (в кол-ве 5 *г/гл*) способность пенообразования П не снижается. В случае же значительного удаления из П дубильных в-в свойства пенообразования повышают добавкой препарата, содержащего полипептиды. На общее качество П влияют окисление и температурный режим его охлаждения. П, сбродившее на 90%, более стойко против кислорода воздуха. Однако при разливе его в бутылки надо особенно наблюдать за устранением кислорода. Имеет большое значение для вкуса П и охлаждение его ниже 1° в хорошо изолированных подвалах при определенном режиме. Для повышения содержания CO_2 и коллоидальной стабильности П охлаждают как в поточных охладителях, так и в танках. См. РЖХим, 1956, 73445. Н. Баканов

25163. Влияние света на вкус пива. Люэрс (Der Lichtgeschmack des Bieres. Lüers Heinrich), Brauwelt, 1955, **B95**, № 41/42, 582—586, 588 (нем.: рез. англ., франц.)

Подробный критич. обзор работ о хим. р-циях, обусловливающих изменения вкусовых качеств пива под действием света (1908—1953 гг.). Библ. 18 назв. А. Емельянов

25164. Наиболее часто встречающиеся дефекты пива. Шатава (Nejčastější vady piva. Šatava Jiři), Kvasný průmysl, 1956, **2**, № 8, 186 (чеш.)

Рассмотрены причины возникновения помутнения и изменения вкуса и мероприятия для их устранения. Н. Баканов

25165. Пивоваренный завод фирмы «Carling Brewing Co» (США).— (Garling formally opens ultra modern brewery.—), Amer. Brewer, 1956, **89**, № 6, 47—51 (англ.)

Краткое описание и фотоснимки полностью механизированного пивоваренного з-да. А. Кононов

25166. Значение ячменной шелухи в технологии пивоварения. Шустер (Die brautechnologische Bedeutung der Gerstenspelze. I. Die Kleinmälzungsversuche. Schuster Karl), Brauwelt, 1956, **B96**, № 6-7, 65—71 (нем.)

Проведены опыты по выяснению влияния содержания солодовой шелухи в помоле на скорость фильтрации, цветность и прозрачность лабор. сусла и его хим. состав. Испытан пивоваренный солод, приготовленный из 5 различных сортов ячменя. Показано, что: 1) слишком тонко размолотая шелуха замедляет фильтрацию; 2) заметное усиление опалесценции и цветности сусла наблюдается в случае добавления к помолу > 12,5% шелухи; 3) фракции белка по Лундину в сусле мало зависят от сорта ячменя, из которого был приготовлен солод, но с увеличением добавляемой шелухи низкомолекулярные фракции возрастают за счет высокомолекулярных, средние же фракции белковых в-в остаются почти неизменными; 4) добавление > 5% солодовой шелухи к помолу понижает пенообразующие свойства сусла; 5) солодовая шелуха различного происхождения и сорта ячменя дает приблизительно одинаковые кол-ва растворимого экстракта; 6) ожидаемый экстракт искусственно приготовленных смесей (мука и шелуха) можно вычислить по ф-ле: экстракт = 100—1,1. шелуха — 0,6. белок — К, где К — константа, равная 4. Из полученных данных сделан вывод, что понижение пленчатости ячменя дает незначительные преимущества при переработке солода на пиво, поэтому нет необходимости стремиться к выращиванию слишком тонкопленчатых ячменей. С. Сташко

25167. Интенсивность окраски солода при сушке его в сушилке Мюгера. Кайзер (Darrversuch an einer Mügerdarre unter besonderer Berücksichtigung der Farbentiefe des Malzes. Kaiser Alfons), Brauwelt, 1955, **B95**, № 76, 1289—1293 (нем.)

Описываются опыты сушки солода на одноярусной высокопроизводительной сушке Мюгера, в которой лучше всего получается светлый солод. В рассматриваемом случае светлая окраска солода не была получена, что объясняется качеством зеленого солода, но не работой сушилки. Л. Грызлова

25168. К исследованию углеводов солода и сусла. Гаррис, Холл, Мак-Вильямс (A contribution to the assessment of the carbohydrates of malt and wort. Harris G., Hall R. D., McWilliam I. C.), Brewer's Digest, 1956, **31**, № 4, 45—46, 38, 50, 52—53, 59 (англ.)

Приводятся результаты исследования ячменя сорта Кальсберг урожая 1953 г. Определено содержание углеводов: фруктозы, глюкозы, сахарозы, мальтозы, мальтотриозы, глюкодифруктозы, раффинозы, фруктозана глюкозана, пентозана и крахмала в сухом ячмене и при замачивании (1, 2 и 3 суток), солодоращении (1, 2, 6 и 9 суток) и при сушке солода (1, 2, и 3 суток). Сахара определяли методом хроматографии на бумаге, крахмал — по разработанному авторами методу: оклейстеризованный крахмал диспергировали 33% хлоралом или 1%-ной натриевой щелочью, осаждали ацетоном или иодом и определяли, как глюкозу, с антроновым реактивом. Кол-во крахмала и других углеводов выражали в г на 1000 зерен и в процентах на сухое в-во. Показано, что сравнение результатов анализа углеводов солода и полученного из него сусла может быть

использовано в качестве показателя в контроле процесса соложения ячменя. С. Сташко

25169. **Растворение солода. Зигфрид** (Die Auflösung des Malzes. Siegfried H.), Schweiz. Brauer.— Rundschau, 1956, 67, № 3, 31—34 (нем.)

На различных образцах солода проверены и сопоставлены существующие методы определения его растворения: разница в экстрактивности между тонким и грубым помолом (25 и 90% муки), число Кольбаха, 4-заторный метод Хартонга, поперечный разрез зерна, длина зародышевого листка, натурный вес. Обсуждаются также методы Брабендера и Урьона. Лучшим методом определения степени растворения солода признан 4-заторный метод Хартонга. Библ. 15 назв. С. Сташко

25170. **«Растворение» солода как основной показатель его важнейших пивоваренных свойств. Шустер** (Die «Auflösung» des Malzes als Grundphänomen seiner wichtigsten brautechnischen Eigenschaften. Schuster Karl), Brauwelt, 1956, B96, № 70, 1201—1205 (нем.)

Подробно рассмотрены физ. и биохим. процессы, происходящие при соложении ячменя, явления «растворения», сопровождаемые образованием к-т и вторичными ферментативными р-циями (главным образом разложением белковых в-в) и распадом клеточной структуры зерна. Обсуждаются оптимальные условия получения светлого солода, значение сорта ячменя, признаки нормального ведения отдельных стадий произ-ва. А. Емельянов

25171. **Опыты по соложению и пивоварению с ячменем сорта Бреунс Виза. Рупперт** (Vermälzungs- und Brauversuch mit der Gerstensorte «Breuns Wisa». Ruppert A.), Braunwelt, 1955, B95, № 41/42, 602—605 (нем.; рез. англ., франц.)

Подробным исследованием пивоваренных качеств ячменя нового немецкого сорта Бреунс Виза установлено, что он является превосходным сырьем для пивоваренной пром-сти. С. Сташко

25172. **Изменения ячменя при соложении. Линдеман** (Modification of malt. Lindemann Max), Brewers'J. (USA), 1956, 113, № 7, 30, 32—33 (англ.)

Обзор методов определения качества солода по изменениям физ. свойств и хим. состава ячменя в процессе соложения. А. Кононов

25173. **О причине задерживания прорастания у ячменя. Линдеман** (Zur Ursache der Keimhemmung bei der Gerste. Lindemann Max), Brauwelt, 1956, B96, № 42, 711—713 (нем.)

Краткий обзор работ по вопросам: стадии созревания ячменя после уборки, теории торможения прорастания, физ. влияния на всхожесть, хим. исследования торможения роста, спец. исследования, в-ва, подавляющие и стимулирующие прорастание, основные указания по хранению ячменя. Библ. 13 назв. С. Сташко

25174. **Сравнительная характеристика ячменя сортов Проктор и Спрэтт-Арчер. Керсоп, Поллок** (Comparative aspects of proctor and Spratt-Archer barleys. Kirsop B. H., Pollock J. R. A.), J. Inst. Brew., 1956, 62, № 2, 155—157 (англ.)

Рассмотрены результаты анализов 23 образцов ячменя нового сорта Проктор и 16 образцов известного в Англии сорта Спрэтт-Арчер. В образцах ячменя указанных сортов урожая 1954 г., выращенных в различных районах Англии, определены: влажность, вес 1000 зерен, содержание азота, пленчатость, энергия и способность прорастания, водочувствительность. Образцы сорта Проктор, в среднем, обладали более высокой энергией прорастания (на 6—7%), содержали больше азота (на 0,02%), имели меньший вес 1000 зерен (на 2,4 *г*) и меньшую пленчатость (на 0,58%). Считают, что основным преимуществом ячменя нового сорта является его меньшая пленчатость. С. Сташко

25175. **Зависимость между различными свойствами ячменя, в частности, значение толщины оболочек зерна. Ауфхаммер, Фишбек** (Beziehungen zwischen verschiedenen Korneigenschaften der Gerste unter besonderer Berücksichtigung ihrer Spelzen feinheit. Aufhammer Fischbeck), Brauwelt, 1955, B95, № 41/42, 589—592; № 43, 680—684 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследованием ячменей в течение 4 лет установлено, что самую тонкую оболочку имели 2-рядные яровые сорта, затем 2-рядные озимые, самую толстую оболочку имели многорядные ячмени. Этому соответствует и кол-во оболочек — наименьшее для 2-рядных ячменей, наибольшее — для многорядных ячменей. Зависимости между толщиной оболочки и содержанием белка, содержанием белка и весом 1000 зерен, а также между весом 1000 зерен и содержанием оболочки не найдено. Л. Грызлова

25176. **Изучение ячменя и солода. VI. Стимуляция прорастания свежесобранного ячменя. Поллок, Керсоп. VII. Исчезновение состояния покоя ячменя при хранении. Эссери, Поллок. VIII. Обследование состояния покоя английских ячменей урожая 1955 г. Поллок** (Studies in barley and malt. VI. Stimulation of the germination of freshly-harvested barley. Pollock J. R. A., Kirsop B. H.; VII. Disappearance of dormancy in barley on storage. Essery R. E., Pollock J. R. A.; VIII. Survey of the dormancy of barleys harvested in britain in 1955. Pollock J. R. A.), J. Inst. Brew., 1956, 62, № 4, 323—327, 327—330, 331—333 (англ.)

VI. Исследованием ряда в-в, добавляемых к воде при размачивании свежеубранного ячменя, показано, что сульфгидрильные соединения, включая H_2S, стимулируют прорастание ячменя в этих условиях. VII. Энергия прорастания образцов покоющегося ячменя возрастает с увеличением т-ры хранения. Степень исчезновения чувствительности к воде в течение хранения находится в обратном отношении к влажности ячменя после сушки. VIII. Изучение всхожести ячменей урожая 1955 г. показало, что наряду с образцами, характерными водочувствительностью и низкой энергией прорастания, большая часть их не находилась в состоянии покоя. Дается характеристика отдельных сортов. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 17554. А. Емельянов

25177. **Об использовании анализов пивоваренного ячменя. Сидорович** (Uwagi o wykorzystywaniu analiz jęczmienia browarnego. Sidorowicz E.), Przem. spozywczy, 1955, 9, № 3, 97—99 (польск.)

Приводятся данные анализов ячменя, проведенных в заводских лабораториях, и высказываются соображения о расширении схемы анализа и о необходимости исследования результатов, получаемых за год из отдельных районов. Л. Шапиро

25178. **Изменения в содержании ценных для пивоварения веществ хмеля в процессе его созревания. Котрла-Гапалова, Ванчура** (Změny v obsahu pivovarsky cenných chmelových složek v období dozrávání chmele. Kotrlá-Hapalová Milena, Vančura Miroslav), Průmysl potravin, 1954, 5, № 3, 97—100 (чеш.)

Проведенными обстоятельными исследованиями установлено, что при созревании хмеля β-горькая к-та (I) образуется раньше α-горькой к-ты (II); максим. кол-во I (6,5—9,5%) образуется за несколько дней до достижения максим. содержания II (5—6%). Кол-во дубильных в-в уменьшается в процессе созревания хмеля, доходя до постоянной величины (3—4%) при достижении максимума I, что указывает на их генетич.

связь. Определение содержания II может быть использовано для хим. контроля зрелости хмеля. Л. Песин

25179. **Предварительная щелочная обработка хмеля.** Кольбах (Die alkalische Vorbehandlung des Hopfens. Kolbach P.), Wiss. Beilage «Brauerei», 1956, 9, № 7, 75—77 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены опыты кипячения лупулина в слабых щел. р-рах (0,025 н NaOH или Na_2CO_2, или смеси их в пропорции 1 : 1) для повышения выхода горьких в-в хмеля в связи с переходом гумулона в изогумулон. Установлена возможность более экономного использования хмеля этим путем. Хмелевое масло, выделившееся при кипячении, собирают и добавляют позднее к пиву. А. Емельянов

25180. **Непосредственный нагрев жидкостей инжекцией пара.** Вальтер (Heating liquors by direct steam injection. Walter Leo), Austral. Brew. and Wine J., 1956, 74, № 11, 50, 52 (англ.)

Обсуждение недостатков и преимуществ применяемых способов использования отработанного, острого и перегретого пара для нагрева жидкостей. Г. Ошмян

25181. **Применение современного оборудования для рационализации работы.** — (Rationellere Arbeit durch Modernisierung der Betriebseinrichtung. —), Brauerei 1955, 9, № 8/9, 31—32 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Соображения по использованию нового оборудования, в частности при соложении ячменя, значительно снижающего затраты труда. Отмечается эффективность применения для хранения зерна, механич. и транспортирующих устройств, автоматич. установок для измерения т-ры. Указывается на большую эффективность одноярусной сушилки, обогреваемой горячей водой, в которой регулирование т-ры и обслуживание полностью автоматизировано. Приводятся фотоснимки. Л. Грызлова

25182. **Белковая стабильность пива и определение способности пива сохранять свое качество.** Кнорр (Protein stability and the advance determination of the keeping quality of beer. Knorr Fritz), Brewers J. (Phila), 1955, 112, № 12, 35—39 (англ.)

Рассмотрены физ.-хим. причины помутнения пива при хранении и меры для его предупреждения. Первая стадия помутнения, наблюдаемая при охлаждении, обязана образованию белково-таннинновых соединений при взаимодействии β-глобулина и продуктов его расщепления с таннином. В дальнейшем эта обратимая мутность переходит в необратимую в результате коагуляции, окисления и других причин. Повышение стойкости пива к помутнению достигают уменьшением содержания коллоидов, способных образовать муть, и созданию условий, препятствующих окислению. Уменьшение коллоидов связано с соответствующим подбором сырья и с технологич. режимом произ-ва: с кипячением и охлаждением сусла и удалением холодного отстоя, с эффективным фильтрованием при использовании соответствующего типа инфузорной земли, с осветлением пива рыбьим клеем, таннином и активированным углем. Однако полное устранение из пива белков приводит к сильному понижению характерных вкусовых свойств пива. Возможно применение препаратов ферментов, растворяющих осадок. Для предупреждения окислительных процессов в пиве следует на всем протяжении произ-ва применять закрытого типа охладители для сусла и избегать излишней аэрации сусла и пива при переливании и брожении. Пиво должно иметь низкий окислительно-восстановительный потенциал при хорошей буферности. Этому способствует высокое содержание редуцирующих в-в, образующихся в процессе произ-ва (спиртов, органич. к-т, мальтозы, меланоидов), которыми наиболее богат темный карамелизованный солод. Практикуется также добавление редуцирующих в-в: сульфита и аскорбиновой к-ты. При определении стойкости пива в отношении помутнения при хранении следует учитывать окислительно-восстановительный потенциал пива, кол-во содержащегося в пиве кислорода, и кол-во воздуха в горлышке бутылки. А. Кононов

25183. **Замечания о фильтровании сусла.** Халворсен (Observations on wort filtration. Halvorsen Gordon G.), Amer. Bremer, 1956, 89, № 4, 42-44 (англ.)

Высказаны соображения о целесообразности фильтрования холодного сусла с применением диатомита. Специфич. горечь и аромат пива приобретаются в течение определенного времени в результате взаимодействия таннина хмеля и оболочек зерна с белковыми в-вами отстоя. Поэтому немедленное удаление выпадающих в осадок в-в нецелесообразно. Фильтрование охлажденного сусла для удаления осадка укорачивает процесс произ-ва пива. Обычно применяют фильтры вертикального типа с ситом из нержавеющей стали или монель-металла с числом отверстий 24 × 110 на квадрат со стороной 25,4 *мм*. Фильтры работают под давлением. Сито перед фильтрованием покрывают слоем диатомитового материала из расчета 0,49—0,73 *кг/м²*. Для этого его предварительно размешивают во вспомогательном резервуаре в профильтрованном сусле или в воде в соотношении 453 *г* на 3,8 *л*. Для расчета потребной площади фильтра принимают скорость фильтрования 961 *л* в час на 1 *м²* площади сита. Для фильтрования сусла пригодны сорта диатомитового материала с размером частиц 10—50 μ, а также 5—30 μ. Находят применение разнообразные фильтры, из которых осадок удаляют или в виде жидкой грязи, или в виде полусухой грязевой лепешки. А. Кононов

25184. **Пластинчатые аппараты в пивоваренном производстве.** Циммерманн (Plattenapparate in ihrer vielseitigen Anwendung. Zimmermann S.), Die Brauerei, 1955, 9, № 25/26, 152—153 (нем.)

Описываются устройства различных систем пластинчатых холодильников, рекомедуемых вместо оросительных для охлаждения сусла. Эти же аппараты с успехом могут быть использованы в качестве стерилизаторов. Аппараты занимают мало места, обслуживание их просто, использование тепла экономично, они устраняют возможность инфекции при охлаждении сусла. Л. Грызлова

25185. **Об осветлении пива. Часть II.** Краусс, Ландшторфер (Erfahrungsberiht über Bierklärung. Krauss Gerhard, Landstorfer Josef), Brauwelt, 1956, B96, № 37, 613—616 (нем.)

Изложены результаты анализов пива по показателям биологич. чистоты и коллоидно-белковой стойкости при сравнительных опытах его осветления сепарированием, фильтрацией через диатомит и фильтрмассу. Двойная фильтрация через массу проводилась при часовой производительности одной лепешки (в 2,75 *кг* сухой массы) в 1—2 *гл*. Всего через каждую лепешку пропускалось 9—14 *гл*. При окончательной фильтрации после диатомита через каждую лепешку пропускалось 1,2 *гл* при общей производительности ее 11,5 *гл*. Производительность диатомитового фильтра составляла 3—4,7 *гл* через *м²* в час. Общая производительность равнялась 35—45 *гл/м² час*. Сепаратор фирмы Де Лаваля работал с производительностью 20 *гл/час*. В отношении пенообразования, цветности, содержания CO_2, pH и времени обесцвечивания индикатора (р-ция ITT) различия не установлено. Лучшую коллоидно-белковую стойкость имело пиво после двойной фильтрации через массу, наименьшую — пиво после сепаратора. Потери пива при фильтрации через массу, диатомит и при сепарировании составляют соответственно: 1,0, 0,4 и 0,02%. Стоимость фильтрации через диатомит почти вдвое больше стоимости сепарирования; через фильтр-

массу — в 3,5 раза. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 17557. Н. Леонович

25186. **Влияние некоторых составных частей солодового экстракта на ход процесса варки сусла с хмелем. Салач, Котрла-Гапалова, Ванчура** (Vliv některých složek sladového extraktu na racinální průběh chmelovaru. Salač V., Kotrlá-Hapalová M., Vančura H.), Kvasný průmysl, 1956, 2, № 4, Příloha, 1—5 (чеш.; рез. русс., нем.)

Исследованием некоторых колл. в-в, содержащихся в солодовом экстракте, подтверждены установившиеся на практике способы варки сусла с хмелем. Показано, что для получения пива с хорошими вкусовыми качествами требуется, чтобы соотношение в нем белковых фракций А, В и С (по Лундину) соответствовало 1 : 1—2 : 6—7, для чего надо, чтобы в сусле оно равнялось 3 : 2 : 4—5. Эти данные нуждаются в проверке с пивом с различной степенью горечи. Испытано действие различных протеолитич. препаратов (папаина, пепсина и др.) на составные части солодового экстракта и пива. Установлена зависимость коллоидов экстракта и пива от высокомолекулярной белковой фракции А. Увеличение последней в пиве понижает его биологич. и колл. стойкость и способствует образованию мути при охлаждении и окислении пива. Слишком же глубокий распад этих фракций неблагоприятно влияет на вкус пива. С. Сташко

25187. **Техничеcкий и экономический результат осветления пива при помощи кизельгурового фильтра, фильтрационной массы и центрифуги. Краусс** (Der brautechnische und wirtschaftliche Erfolg der Bierklärung mittels Kieselgur — Filter, Massefilter und Zentrifuge. Krauß G.), Brauwelt, 1954, 94B, № 22, 321—323 (нем.)

При проведении опытов фильтрования пива установлено, что лучшее осветление получают при пользовании двойным гладким фильтром и худшее с центрифугированием, хотя все три способа дали удовлетворительные результаты, так же и в бактериологич. отношении (хотя здесь фильтрмасса оказалась менее надежной, по-видимому, от длительности действия). Лучшие физ.-хим. показатели получены с двойным гладким фильтром. По пенообразованию, кол-ву CO_2, цвету и вкусовым качествам пива заметных различий не было обнаружено при всех трех способах фильтрования. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 17558. А. Емельянов

25188. **О дополнительной обработке бочек перманганатом калия. Яненш** (Über Kaliumpermanganat — Nachbehandlung bei der Transportfaßreinigung. Janensch I.), Brauerei, 1956, 10, № 78—79, 529—530 (нем.)

Биологическое обследование бочек после их механич. чистки и промывки водой выявило наличие в них вредной для пива жизнедеятельной микрофлоры, даже после кратковременной тепловой обработки бочек. Дополнительная промывка бочек опрыскиванием 0,1%-ным $KMnO_4$ также не обеспечила стерильности бочек, хотя заметно снизила степень зараженности. Воздействие более конц. р-ров $KMnO_4$ в течение более длительного времени не испытывалось. Г. Ошмян

25189. **Смола, применяемая в пивоварении. Салач, Шауэр** (Smola v pivovarské praxi. Salač V., Sauer Z.), Kvasný průmysl., 1955, 1, № 1, 5—8; № 2, 34—36 (чеш.)

Описан способ приготовления смол для осмолки пивных бочек, способ осмолки, требования предъявляемые к смолам и методы их испытания, а также оценка американских и китайских смол. Е. Шнайдер

25190. **Металлические мути пива. Влияние ионов олова на стабильность коллоидов пива. Мишель, Ганьер, Лебретон** (Les troubles métalliques de la bière. Influence des ions stanneux sur la stabilité colloidale de la bière. Michel G., Gagnaire B., Lebreton Ph.), Bull. Soc. chim. biol., 1956, 38, № 5—6, 931—940 (франц.; рез. англ., нем.)

Исследовалось действие $SnCl_2$ в различных конц-иях на помутнение пива при хранении. Отмечено появление мути (определяемой электрофотометром Мёнье) во всех опытах при конц-иях 2—10 *мг/л* Sn^{2+}. При меньшей конц-ии муть появлялась медленнее или вовсе не появлялась. Образцы пива, к которым добавляли 0,2 *мг/л* Sn^{2+}, оставались прозрачными в течение 2 месяцев. Кривые мутности показывают, что она образуется под действием солей Sn быстро, почти моментально. Установлено, что кол-во мути возрастает с увеличением содержания Sn и в основном не связано с р-цией ITT, что является ее отличием от мути окисления. Интенсивность оловянной мути различна для разных образцов пива, что объясняется разной степенью деградации белковых в-в, в соединении или через адсорбцию которых Sn^{2+} образует металлич. муть в пиве. А. Емельянов

25191. **Металлические мути пива. Состав оловянной мути. Мишель, Лебретон** (Les troubles metalliques de la bière. Composition du trouble stanneux. Michel Georges, Lebreton Philippe), C. r. Acad. sci., 1956, 243, № 15, 1071—1073 (франц.)

Исследован состав оловянной мути, полученной при добавлении к образцу светлого пива $SnCl_2$ в кол-ве 7 *мг/л* Sn^{2+} (см. выше). В белковой фракции, богатой S, кроме обычных аминокислот найдена γ-аминомасляная к-та, идентифицированная хроматографически и изучением ее динитро-2,4-фенила. Небелковая фракция содержит Sn, смолы, глюкозу и лейкоантоцианы. А. Емельянов

25192. **Использование контрастного микроскопа для повышения качества дрожжей. Кауэрт** (Pour avoir de bons levains, tirons parti de notre microscope. Kauert G.), Petit j. brasseur, 1956, 64, № 2613, 624—625 (франц.)

Изложение основ конструкции и действия существующих образцов контрастного микроскопа. Г. Ошмян

25193. **Определение содержания кислорода, растворенного в пиве. Гуммель** (Stanovení kysliku rozpuštněého v pivě. Hummer Jàroslav), Průmysl potravin, 1954, 5, № 6, 268—270 (чеш.)

Предложен газометрич. способ определения O_2 в свежем пиве, в котором O_2 еще не связан химически; результаты газометрич. определения сопоставлены с данными колориметрич. анализа. Л. Песин

25194. **Определение окислительно-восстановительной способности пива титрованием и измерением. Лампе** (Redoxtitration oder Redoxmessung? Lampe Hans-Joachim), Brauwelt, 1956, № 82, 1459—1460 (нем.)

Описанный Хартонгом (РЖХим, 1957, 17567) метод титрования пива с дихлорфенолиндофенолом для определения его окислительно-восстановительной способности ненадежен, так как при титровании происходят хим. процессы и превращения, изменяющие состав и pH пива. Наиболее достоверные результаты дают электрометрич. методы измерения rH. Рекомендуется применение для этого измерительного прибора Лампе. Несомненная связь величины rH и стойкости пива при хранении должна быть уточнена массовыми измерениями, после чего ее можно будет применить в контроле произ-ва пива. А. Емельянов

25195. **Современное оборудование пивоваренных заводов в ФРГ.** — (Production and equipment in Germany... Since Warld War II. —), Brewers J. (Phila), 1955, 112, № 2, 25—28 (англ.)

Рассмотрены особенности современного оборудования, изготовляемого и применяемого на пивоварен-

ных з-дах ФРГ (фильтров, стерилизаторов, укупорочных, разливочных и этикетировочных машин). Приводятся фотоснимки. А. Кононов

25196. Контрольные карты качества на пивоваренном заводе. Боннер (The construction of brewery quality control charts. Bonner Brant), Brewers Digest, 1956, **31**, № 3, 62—65, 69 (англ.)

Описан метод статистич. контроля качества пива. Результаты систематич. обследования продукции записывают на карты определенной формы. Подсчитывают средние значения для тех или иных показателей и величины отклонений. Полученные систематизированные данные, изображенные в сжатой форме на картах, позволяют быстро выявлять случаи нарушения установленного режима. Приводятся образцы карт и способы их заполнения. А. Кононов

25197. Комбайн для механизации солодоращения на токовых солодовнях. Гилер Е. Е., Беренштейн А. Ф., Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. и ликеро-водоч. пром-сти, 1956, № 3, 89—95

Приводится описание и результаты испытания солодовенного комбайна Киевского филиала Всесоюзного н.-и. ин-та спирт. и ликеро-водоч. пром-сти (КФ-ВНИИСП), механизирующего трудоемкие операции при солодоращении на токах. А. Емельянов

25198. О возможностях использования CO_2 на пивоваренных заводах. Лукомский (O mozliwościach utylizacji CO_2 w browarach. Łukomski Adam), Techn. przem. spożywcz., 1956, **5**, № 9, 301—305 (польск.)

Себестоимость CO_2 брожения намного ниже CO_2, получаемого из кокса (на 80% по немецким данным), в связи с чем экономически выгодно оборудовать пивоваренные з-ды установками для использования CO_2 брожения, начиная с з-дов мощностью > 0,4 млн. *дкл* пива в год. Рекомендуется оборудовать установками для получения CO_2 в газовом состоянии — з-ды с годовой мощностью 0,4—1,2 млн. *дкл*; в газовом и жидком видах — з-ды мощностью 1,2—1,5 млн. *дкл*; в жидком виде — з-ды мощностью > 5 млн. *дкл*. Приведены схемы рекомендуемых трех типовых установок для очистки и сжатия CO_2. Расходы на получение 1 *т* CO_2 составляют: 240 *квт-ч* электроэнергии и 12 $м^3$ воды при выработке газового CO_2 и 400 *квт-ч* электроэнергии и 28 $м^3$ воды при выработке жидкого CO_2. Использование CO_2 брожения способствует улучшению технологич. процесса пивоварения. Г. Ошмян

25199. Определение ацетилметилкарбинола в уксусе. Курцель (La determinazione dell 'acetilmetilcarbinolo negli aceti. Curzel V.), Riv. viticolt. e enol., 1955, **8**, № 3, 93—96 (итал.)

Метод определения ацетилметилкарбинола (I) в уксусе, предложенный Мекка (РЖХим, 1957, 2900), является недостаточно точным и дает сильно заниженные результаты. Метод Книфорста — Крейсхера дает удовлетворительную точность и может быть рекомендован для определения I в уксусе. При содержании I < 200 *мг/л* винный уксус следует считать фальсифицированным добавлением синтетич. CH_3COOH.

Б. Афанасьев

25200. Маслянокислое брожение. Фан Цзин-и (丁酸發酵. 方景依), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 2, 74—77 (кит.)

25201. Влияние количества летних осадков на титруемую кислотность вина. Ференци (A nyári hónapok csapadékmennyiségének befolyása a borok titrálhato savtartalmara. Ferenczi Sándor), Növénytermelés, 1955, **4**, № 4, 423—332 (венг.; рез. русс., англ.)

В результате сопоставления данных анализа 2066 образцов венгерских вин за 1947—53 гг. по титруемой кислотности и по среднему кол-ву осадков по месяцам показали наличие прямой зависимости. Среднее кол-во титруемой кислотности в *г/л* (Y) связано с кол-вом осадков в период с мая по сентябрь ур-нием $Y = 4,9209 + 0,4135 \cdot X$, где X — каждые 100 *мм* выпавших осадков. И. Скурихин

25202. Основные принципы виноделия и хранения вин. Негр (Principes fondamentaux de vinification et de conservation des vins. Négre Edouard), Progr. agric. et vitic., 1955, **144**, № 38—39, 174—180 (франц.)

Рассмотрены приемы технологии полусладких, сладких и ликерных вин, в частности вопрос перезревания винограда на кусте и в спец. камерах. Для активации затухающего брожения сусла перезревшего винограда, бедного азотистыми в-вами, рекомендуется добавлять 10—15 *г/л* фосфата аммония. Приведен метод остановки брожения для полусладких вин путем последовательных переливок с аэрацией и фильтрацией. Подробно разработаны режимы сульфитации. Во Франции официальный предел содержания общего SO_2 в винах 450 *мг/л*. При хранении полусладких вин содержание свободного SO_2 не должно опускаться ниже 60—70 *мг/л* для 10—11° вин и 40—50 *мг/л* для 13°. Для вин, отправляемых в бочках в теплое время, необходима доза свободного SO_2 — 100 *мг/л*. Доза в 180—240 *мг/л* SO_2 считается консервирующей. SO_2 вводится в дозах: при первой переливке — 150—180 *мг/л*, при второй и третьей — по 80—100 *мг/л*. Освещается вопрос подслащивания вин сульфитированным суслом, вакуум-суслом или более сладким вином. Подслащивание красных и розовых вин во Франции запрещено законом. Г. Валуйко

25203. К вопросу о влиянии фунгицидов и инсектицидов на брожение виноградного сусла. Минарик (Príspevok k otázke vplyvu fungicídov a insekticídov na kvasenie hroznového muštu. Mihárik Erich), Biológia, 1956, **11**, № 9, 523—529 (словац.; рез. русс., нем.)

Установлено, что частое применение бордосской жидкости способно вызвать нарушения процесса сбраживания виноградного сусла. Серные препараты суликол, серная известь и полибарит не оказывают влияния на брожение при условии применения их в пределах общепринятых конц-ий. Инсектициды диноцид и динол не оказывают влияния на дрожжи, даже в случае применения предельных конц-ий. Г. Ошмян

25204. Свободные аминокислоты в винах. Прокопио, Кале (Les amino-acides libres dans les vins. Procopio M., Calé M. F.), Bull. Office. internat. vin, 1955, **28**, № 296, 209—212 (франц.)

Методом хроматографии на бумаге выделены и идентифицированы свободные аминокислоты 10 итальянских вин из разных районов. Замечается известное постоянство аминокислотного состава этих вин. В наибольших кол-вах и во всех винах найден пролин, что указывает на его образование в метаболизме микроорганизмов. В заметных кол-вах во всех винах найдены α-аланин и глутаминовая к-та. Найдены также глицин, лейцин, изолейцин, серин, валин, аргинин, лизин и аспарагиновая к-та. β-аланин и γ-аминомасляная к-та, найденные лишь в некоторых винах в незначительных кол-вах, по-видимому, образуются при декарбоксилировании аспарагиновой и глутаминовой к-т. Отсутствие в винах ароматич. аминокислот, объясняют их декарбоксилированием. В красных винах содержится больше аминокислот и в больших кол-вах, чем в белых. Аминокислотный состав швейцарских вин несколько иной (Hs. u Vetsch. U. Obst. und Weinbau, 1952, **19**, 390—394; **20**, 405—408). В них найдены: аланин, глицин, пролин, серин, треонин, валин, гистидин, аспаргиновая и глутаминовая к-ты и финилаланин. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 79983. Н. Простосердова

25205. Пантотеновая кислота в винограде и винах Бордо. Пено, Лафуркад (L'acide pantothénique dans les raisins et dans les vins de Bordeaux. Peynaud E., Lafourcade S., Mlle), Inds aliment. et agric., 1955, 72, № 9—10, 575—580 (франц.)

Предложен микробиологич. метод определения пантотеновой к-ты (I) в виноградных соках и винах. Вместо *Lactobacillus casei* и L. *arabinosus* тестом служат дрожжи *Sacch. ellipsoïdeus,* реагирующие только на свободную I и дающие быстрый рост. Приведен состав и способ приготовления основной питательной среды, содержащей все в-ва и витамины, необходимые для развития дрожжей, кроме I. pH среды доводят до 3,5 (близко к pH вина или сусла). В пробирках приготовляют эталоны, содержащие 0,025—0,25 γ I (0,5—5,0 *мл* р-ра 50 γ I в 1 *л*), доведенной до 5 *мл* дистилл. водой, и 5 *мл* основной среды. Испытуемые вино или сок отмеряют микропипеткой в пробирку в кол-ве 0,05—0,2 *мл*, доводят водой до 5 *мл* и прибавляют 5 *мл* основной среды. Все пробирки выдерживают в автоклаве при 110°, затем охлаждают водой. Дрожжи культивируют в стерилизованном виноградном соке. Пробирки инфицируют одной каплей разводки 2—3-дневной культуры дрожжей 1 : 200 (2.000 клеток в 1 *мл*). Через 40 час. выдержки в водяной бане при 25° измеряют степень помутнения жидкости абсорбциометром с красным экраном. Приведены таблицы и графики. Содержание I в разных винах найдено в среднем 0,82 *мг/л* (0,50—1,38 *мг/л*). Н. Простосердова

25206. Расширение сырьевой базы путем производства итаконовой кислоты брожением. Арпаи (Za rozšírenie surovinovej základne priemyslu pomocou kvasnej výroby itakonovej kyseliny. Arpai Ján), Kvasny průmysl, 1956, 2, № 1, 12—15 (словац., рез. русс.)

Описаны свойства итаконовой к-ты и рекомендовано ее применение в качестве сырья при произ-ве пластмасс. Изложен способ получения итаконовой к-ты брожением и дана схема произ-ва. А. Прогорович

25207. Шампанские виноматериалы урожая 1955 года. Печев (Шампанските виноматериали от реколта 1955 година. Печев К.), Лозарство и винарство, 1956, 5, № 3, 151—153 (болг.)

Разбирается состав и качество шампанских виноматериалов, полученных в Болгарии в 1955 г. из сортов «Мускат черный», «Димят», «Гымза» и «Мавруд». Виноматериалы получились невысокого качества. Г. Валуйко

25208. Применение тепла в виноделии. Куттельвашер (Použití tepla ve vinařské technologii. Kuttelvašer Z.), Kvasný průmysl., 1955, 1, № 9, 201—202 (чеш.; рез. русс., нем.)

Обзорная статья о влиянии тепла на физ.-хим. и органолептич. свойства вина при пастеризации и продолжительном нагревании. Библ.. 6 назв. А. Прогорович

25209. Отделение виноградного сусла при производстве белых столовых и дессертных вин, коньячных, шампанских и хересных виноматериалов. Печев (Отцеждане мъстта от гроздето за производство на бели трапезни и десертни вина, конячен, шампански и хересен виноматериал. Печев К.), Лозарство и винарство, 1956, 5, № 2, 116—122 (болг.)

Рассматриваются способы получения в Болгарии сусла самотека в статич. условиях: при помощи стекательной ванны после эграпуара, дренажных устройств перед кранами железо-бетонных и дубовых резервуаров, использование широкозахватных прессов и конич. стекателей. Последние представляют усеченную пирамиду высотой 3,5—5 *м* с шириной основания 1,20—1,5, с парафинированными пластинками через 1 *см*. Внизу имеется люк для удаления мезги. Стекатели подняты на 50—60 *см* от пола. Выход сусла 50—65%, а с последующим прессованием 75%. Опасность инфицирования и большая окисленность сусла являются недостатком стекателя. Для получения сусла непрерывным способом используются импортные машины (ротаторные стекатели с вращающимся цилиндром и эгутфоры с неподвижным цилиндром). И. Скурихин

25210. Брожение шампанских виноматериалов в железобетонных резервуарах. Калугина Г. И., Литвинов В. Ф. (Ферментаря материалелор де вин де шампание ын резервуаре де бетон армат. Калугина Г. И., Литвинов В. Ф.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1956, № 4, 53—56 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1956, № 4, 53—56

Производственными опытами сбраживания шампанских виноматериалов в железобетонных резервуарах (Р) емк. 1000 *дкл* выявлено, что в них возможно получить высококач. виноматериалы при условии тщательного покрытия стенок Р и соблюдения чистоты, отстоя сусла с сульфитацией, брожения на дрожжах чистой культуры, поддержания т-ры <25—27° и тщательной доливки Р. Использование Р способствует уменьшению потерь, облегчению ухода за вином и повышению его качества. Рекомендуется широкое внедрение Р в практике первичного виноделия. Г. Ошмян

25211. О таннидах. Джентилини (Divagazioni sui tannini. Gentilini L.), Riv. viticolt. e enol., 1955, 3, № 6, 187—188 (итал.)

Приведены некоторые общие сведения о строении таннидов, их содержании и распределении в винограде и значении для процесса осветления вина. З. Бобырь

25212. Мадеризация виноматериалов различного состава. Казумов Н. Б., Алавердян М. Б., Ахназарян Р. Н., Изв. АН Арм. ССР. Биол и с.-х. н., 1956, 9, № 9, 103—107 (рез. арм.)

Лабораторными исследованиями влияния состава исходного вина на процессы мадеризации при 60° в течение 35—40 дней выявлено, что столовые вина с высоким содержанием дубильных в-в проявляют себя лучше при мадеризации, чем легкие, мало экстрактивные вина, что объясняется участием таннидов в превращениях окислительного характера. Мадеризация в производственных условиях при 65—70° в течение 276 дней, показала, что в сухих виноматериалах происходит в процессе мадеризации большой прирост летучих к-т, полифенолов, дубильных в-в и перекисного кислорода. Мадеризованный в описанных условиях крепленый сахаросодержащий материал получил более низкую оценку, имел привкус горечи и некоторые оттенки, не характерные для мадеры. Делается вывод, что наличие в мадеризуемом вине сахара приводит к получению мадеры с явно выраженными тонами, а при продолжительном нагревании приводит к демадеризации. Рекомендуется использование для мадеризации сухих вин тяжелого типа без сахара. Г. Ошмян

25213. Международная конвенция по унификации методов анализа и оценки вин.— (Convention internationale pour l'unification des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins.—), Bull. Office internat. vin, 1955, 28, № 291, 22—34 (франц.)

Приведен текст международной конвенции по унификации методов анализа вин, а также формы сертификатов анализа и оценки вин. Конвенция составлена 13 мая 1954 г. в Париже и подписана следующими странами, участниками конвенции: Германия, Австрия, Чили, Испания, Франция, Греция, Италия, Люксембург, Португалия, Швейцария, Турция, Югославия. Н. Простосердова

25214. Кривые цвета вина «Бролио» в Кьянти (Италия) различных лет выдержки. Де Горн, Гранди (Curve di colore del vino di Brolio in Chianti di

diverse età. De Gori Roberto, Grandi Fausto), Boll. lab. chim. provinc., 1955, **6**, № 4, 119—121 (итал.)

Кривые спектров поглощения вин урожая 1947—49—51—52—53—54 гг., снятые спектрофотометром Бекмана, показали, что у молодых вин (1953—54 гг.) максимум поглощения лежит в пределах 520—510 $m\mu$; у более старых 440—450 $m\mu$. У вин 1953—54 гг. $E/E_{\text{макс}}$ при 440 $m\mu$ равно соответственно 0,91 и 0,8. Метод дает возможность отличать молодые (2—3 года) вина от старых. И. Скурихин

25215. Метод фиксации пробы бродящего сусла для анализов. Тюрина Л. В., Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 5, 19—21

Рекомендуется производить фиксацию проб бродящего сусла добавлением NaF в 0,05%-ной конц-ии. Установлено, что через 5—10 мин. после добавления NaF брожение прекращается, а после 1—2 час. дрожжи полностью отмирают. При условии предохранения от испарения зафиксированная проба может быть сохранена в течение суток без изменения содержания сахара и спирта. Г. Ошмян

25216. Определение сахара в шампанских ликерах. Фертман В. К. Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 4, 19—21

При определении сахара хим. методом (ГОСТ 5666-51) в таких конц. р-рах, как шампанские ликеры, имеют место значительные погрешности, вызываемые неточностью объемов проб, отбираемых пипеткой, вследствие повышенной вязкости исходного р-ра и необходимостью предварительного сильного разбавления анализируемого образца. Предложен инверсионно-поляриметрич. метод определения сахара, допускающий погрешность ±0,2%. Установлено, что при определении сахара в шампанских ликерах продложенным методом, не требуется предварительного осаждения несахаров уксуснокислым свинцом. Инверсия сахара производится классич. способом при 68—69° или тем же кол-вом HCl при ~20° и выдержке в течение 24—48 час. Техника определения и способ расчета полученных результатов принципиально не отличаются от тех, которые приняты в поляриметрич. методах определения сахаров. Г. Ошмян

25217. Количественное определение яблочной кислоты в сладких и сброженных напитках. Таннер, Рентшлер (Détermination quantitative de l'acide malique dans les boissons douces et fehmentées. Tanner H., Rentschler H.), Bull. Office internat. vin, 1956, **29**, № 300, 408—411 (франц.)

Описан метод колич. определения яблочной к-ты в напитках с высоким содержанием сахара и таннина. Испытываемый р-р пропускается через катионообменник для перевода связанных к-т в свободные, которые затем адсорбируются анионообменником. Таннин, который адсорбируется вместе с к-тами, удаляется промывкой метиловым спиртом. К-ты элюируются из анионообменника 2 н. р-ром аммиака. Дальнейшее определение ведется по полярографич. методу Бурхарда (Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-forschung, 1951, **92**, 245). Яблочная к-та переводится при нагревании в течение 5 час. до 130—135° с KOH в фумаровую к-ту. Сухой остаток растворяется в HCl и производится полярографич. определение фумаровой к-ты, по содержанию которой делается перевод на яблочную к-ту. Длительность анализа 8 час. Г. В.

25218. Производство грушевого вина (пуаре). Жаккен (Le poiré. Jacquin Pierre), Bull. Soc. scient. hyg. aliment., 1955, **43**, № 7—9, 194—213 (франц.)

Монография по произ-ву грушевого вина. Обзор размещения во Франции грушевых садов и сортов груш, наиболее подходящих для виноделия. Краткие сведения по потреблению пуаре во Франции и Швейцарии. Краткое изложение технологии произ-ва пуаре. Подробные данные по хим. составу сока сортов груш, используемых в виноделии: колич. и качеств. состав сахаров, содержание сорбита, колич. и качеств. состав к-т, минеральных и азотистых в-в. Приведены данные по изменению состава азотистых в-в при перезревании груш. Состав пектиновых в-в грушевого сусла. Дубильные в-ва груш, витамины и ферменты. Т. Сабурова

25219. Открытие эмульгаторов в напитках. Янсенс, Луц (Recherche des agents emulsifiants dans les boissons. Janssens G., Lutz Y.), Ann. falsific. et fraudes, 1956, **49**, № 569, 206—223 (франц.)

Описаны свойства и способы произ-ва эмульгаторов (Э), используемых для напитков в США и Швейцарии. Для открытия в напитках Э из числа производных сорбита рекомендуется центрифугировать исследуемый образец 10 мин. при 2000—3000 об/мин, отделить осадок, в котором содержатся практически все взвешенные в напитке в-ва растительного происхождения, вторично центрифугировать сливаемую с осадка жидкость 30 мин. при 5000 об/мин. Выделенные в осадке и на поверхности жидкости в-ва представляют собою Э, которые идентифицируют микроскопич. путем по структуре кристаллов в разных средах и по показателям их растворимости в различных р-рителях. Подробно описана методика идентификации Э. Приведены физ.-хим. показатели и свойства Э упомянутой категории. Г. Ошмян

25220. Определение порогов и минимальной разницы концентраций разных составных частей вина. I. Водные растворы чистых веществ. Берг, Филипелло, Хинрейнер, Уэбб (Evaluation of thresholds and minimum difference concentrations for various constituents of wines. I. Water solutions of pure substances. Berg H. W., Filipello F., Hinreiner Elly, Webb A. D.), Food Technol., 1955, **9**, № 1, 23—26 (англ.)

Комиссией из опытных и неопытных дегустаторов методом «треугольника» определялась пороговая конц-ия природных в-в вина и искусственно к нему прибавляемых, ощущаемая органолептически. Дегустация проводилась в индивидуальных кабинах с кондиционным воздухом и постоянной т-рой. Замечена средняя тенденция признавать непарной среднюю пробу. Правильных определений среднего образца было больше, чем неправильных. Разница в точности определений лицами опытными и неопытными невелика. Подробно излагается методика и результаты определений. Н. Простосердова

25221. Безалкогольные напитки. Аренд (A review of alcoholfree beverages. Arend A. G.), Brewers' Guardian, 1954, **83**, № 6, 23—24 (англ.)

Обзор 9 патентов по произ-ву пастеризованных фруктово-ягодных соков, напитков из сахарного сиропа с ароматич. эссенциями, газированного солодового сусла, напитков, получаемых сбраживанием фруктовых соков и солодового сусла одними молочно-кислыми бактериями или совместно с дрожжами. А. Кононов

25222. Устойчивость лимонного аромата в лимонадах, эссенциях и сиропах. Вонашек, Бидло (Stabilita citronových limonádových tresti a syrupů. Vonášek František, Bidlo Zdeněk), Průmysl. potravin, 1956, **7**, № 9, 422—424 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Исследовалась устойчивость аромата в подкисленном лимонной к-той сахарном сиропе ниже следующих в-в: детерпенизированных разными методами в Чехословакии и других странах эфирных масел, выделенного из лимонного масла цитраля, синтетич. цитраля и натурального лимонного сока. Органолептич. оценкой установлено, что ароматич. в-ва, в которых преоблада-

ют цитраль и цитронеллаль, подвержены качеств. изменениям при выдержке в течение 7 дней при 37° в подкисленном сиропе. В связи с этим оспаривается целесообразность термостатного испытания, предусматриваемого технич. условиями для качеств. оценки лимонных сиропов, эссенций и лимонадов. Способы произ-ва и хранения оказывают непосредственное влияние на качество лимонных сиропов и лимонадов, причем эссенции менее подвержены этому влиянию.
Г. Ошмян

25223 Д. **Микробиологические основы пастеризации вина. Мальцева М. А.,** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1956

25224 П. **Способ и аппарат для сушки хмеля. Блоксем** (Method and apparatus for drying hops. Bloxham Verlin A.), Канд. пат. 512409, 3.05.55

Хмель размещают на горизонтальном сетчатом полу аппарата слоем определенной толщины, под который воздуходувкой нагнетают горячую смесь газов, состоящих из продуктов горения углеводородов (жидкого топлива) и воздуха с относительной влажностью $\sim 14\%$ ($\geqslant 10\%$ и $\leqslant 17\%$) и т-рой $\sim 57{,}2°$ ($\geqslant 51{,}7$ и $\leqslant 60°$). Газ, высушивающий хмель, пронизывает слой хмеля снизу вверх со скоростью, по отношению к слою хмеля, около 12,2 *м* в 1 мин. (не менее 7,62 *м* в 1 мин. и не более 21,34 *м* в 1 мин.). Сушку заканчивают при снижении влаги в хмеле до 10% (по весу). Толщина слоя хмеля и скорость прохождения газа так рассчитаны, чтобы последний проходил слой хмеля за 5 сек. (3—7 сек.), значительно разрыхляя слой хмеля и уменьшая давление его на пол аппарата. Форсунка для сжигания углеводородного топлива помещена в трубопроводе с открытым концом для засасывания атмосферного воздуха. Спец. приспособление в трубопроводе перемешивает продукты горения с воздухом. Далее, смесь газов поступает в воздуходувку, которая нагнетает ее в пространство под сетчатым полом аппарата.
А. Кононов

25225 П. **Способ промывки дрожжей. Клебер** (Verfahren zum Waschen von Hefe. Kleber Willy). Пат. ФРГ 895284, 2.11.53 [Brauwelt, 1955, **95**, № 63, 1037 (нем.)]

Обычно задаточные дрожжи промывают простым взмучиванием и осаждением в ванночках или спец. аппаратах, основанных на том же принципе. При промывке дрожжей должны быть удалены частицы мути—белка и хмелевых смол. Эти в-ва адсорбируются на отдельных дрожжевых клетках или их скоплениях настолько прочно, что простого взмучивания недостаточно для их отделения. Предлагается новый способ промывки с воздействием слышимого звука с импульсом воздуха или без него, смотря по происхождению: напр. 1) в звуковом моечном аппарате Ultrakunst Pulsette, 2) в моечном аппарате Боша или 3) в подобных звуковых аппаратах, позволяющих передавать жидкости диспергирующие свойства звуковых волн. Воздействие звуковых волн может быстро и полностью освободить дрожжи от загрязняющих в-в. Промытые этим способом дрожжи имеют лучшую бродильную способность, чем дрожжи, обработанные другими способами. Быстрая промывка действует на дрожжи менее отрицательно, чем обычная длительная промывка.
Н. Леонович

См. также: Сахара для пивоваренной пром-сти 25094. Современные исследования пива 7858Бх. Брожения, вызываемые плесневыми грибами 7859Бх. Определение альдегидов в уксусной к-те 23538

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы: *М. С. Гарденин, А. М. Емельянов, А. Л. Прогорович*

25226. **Развитие легкой и пищевой промышленности в шестой пятилетке. Тарасов Н.,** План. х-во, 1956, № 5, 55—67

25227. **Перспективы применения антибиотиков в пищевой промышленности. Катрейн** (Antibioticele şi perspectivele lor în industria alimentara. Kathrein Iosif), Rev. ind. aliment. prod. animale, **1956, № 6, 9—11 (рум.)**

Описаны способы получения антибиотиков и эффективность в отношении микроорганизмов, вызывающих порчу продуктов питания. Автор считает, что применение антибиотиков в пищевой пром-сти вытеснит классич. методы консервирования продуктов (холод, сушка), но необходимо изучение их действия на организм человека.
А. Марин

25228. **Ионообменники и возможность их применения в пищевой промышленности. Катрейн** (Schimbătorii de ioni şi posibilitatile de întrebuintare a acestora in industria alimentară. Kathrein I.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 6, 7—10 (рум.)

Описаны различные катиониты и аниониты, их получение, свойства, способы регенерации и применение: например, работа установки непрерывного действия для удаления временной жесткости воды. Из мелассы, полученной при переработке 2200 вагонов сахарной свеклы, при помощи ионообменников дополнительно выработано 350 *т* сахара. Приведены примеры получения малоновой к-ты из яблочного сока, концентратов витамина B из рисовых отрубей, витамина C из содержащих его продуктов, лактозы из сыворотки, никотина в табачной про-сти, гистонов, протаминов и продуктов расщепления белков при изучении последних аминокислот из картофеля. Применение для рафинирования растительных масел вместо бентонитов и внедрение ионообменников изменит технологич. процессы разных отраслей пищевой пром-сти.
А. Марин

25229. **О загрязнении пищевых продуктов посторонними веществами при хранении сырья, в процессе производства и транспортировании. Жольм, Местер** (Les possibilités de contamination des aliments par les substances etrangères introduites au cours du stockage, de la fabrication et du transport. Jaulmes P., Mestres R.), Bull. Soc. scient. hyg. aliment., 1956, **44**, № 4—6, 132—161 (франц.)

Рассмотрены вопросы о содержании в пищевых продуктах следов элементов, часть которых (Fe, Cu, Zn, Ni, Co, As) признается необходимой для жизни, другая часть (Al, Pb, Sn, Sb, Cd, Cr) — ненужной, а в ряде случаев и вредной. Приводятся данные о содержании этих элементов в пищевых продуктах, источниках их загрязнения ими, допускаемых нормах их присутствия в пище, а также соображения по предупреждению подобного загрязнения. Приводятся также материалы дискуссии, главным образом, о применении антибиотиков. Библ. 113 назв.
А. Емельянов

25230. **Полярографический метод определения хлоридов в пищевых продуктах. Куреш** (Polarografické stanovení chloridů v potravinách. Kureš Václav), Průmysl potravin, 1956, 7, № 2, 73—75 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Приведены результаты исследований по определению хлоридов в экстрактах полярографич. методом, принцип которого изложен. Результаты исследований показаны на диаграммах и в таблицах. Отмечено, что этот метод может быть успешно применен в пищевой пром-сти и в особенности, в мясной и рыбной отрас-

лях. Он особенно удобен в тех случаях, когда приходится быстро анализировать продукты, содержащие белки, или при работе с окрашенными или мутными р-рами, исключающими возможность применения методов титрования хлоридов. Метод применим при серийной работе, требующей высокой точности. При работе был использован полярограф Гейровского тип V-301 в. Навеска исследуемого образца должна быть такой, чтобы в подготовленном экстракте для полярографич. анализа содержание NaCl не превышало 0,004 *моль/л.* Н. Баканов

25231. Определение количества анаэробных бактерий, в частности *Clostridium*, в пищевых продуктах. **Моссел, Брёйн, Дипен, Вендриг, Заутевелле** (The enumeration of anaerobic bacteria, and of *Clostridium* species in particular, in foods. Mossel D. A. A., Bruin A. S. de, Daiepen H. M. J. van, Vendrig C. M. A., Zoutewelle G.), J. Appl. Bacteriol., 1956, **19**, № 1, 142—154 (англ.)

Критический разбор существующих методов колич. определения анаэробов, главным образом различных видов *Clostridium*, в пробах пищевых продуктов. Приводятся данные собственных исследований, в результате которых рекомендована среда, наиболее подходящая для подобных определений. Библ. 65 назв. А. Емельянов

25232. Постановления и нормы производства.— (Décisions et normes de fabrication.—), Rev. conserve France et Union franc., 1956, **11**, № 5, 85—86, 88—89, 94—95 (франц.)

Публикуются получившие силу закона постановления Технического совета консервной пром-сти (Франция) о произ-ве консервов из фрикаделей, трюфелей, цветной капусты, а также изменения в законодательстве о произ-ве консервированных паштетов. В. Павлова

25233. Склады в консервной промышленности. Лаба (A dynamic phase of the canning industry. Labagh Steele), Canad. Food Inds, 1956, **27**, № 8, 26—27, 29 (англ.)

Обсуждается вопрос организации спец. складов для хранения консервов, их оборудования, производственной мощности и экономичности. Л. Карунина

25234. Увеличение влажности и температуры зерна при пропаривании. Фёрстер (Feuchtigkeits- und Temperaturzunahme beim Dämpfen von Getreide. Foerster G.), Mühle, 1956, **93**, № 38, 545 (нем.)

Приводится таблица с данными об увеличении влажности зерна при нагревании паром до определенной т-ры и об увеличении т-ры зерна при определенном содержании влаги. А. Емельянов

25235. Изотермы поглощения для семян зерновых и рапса. Пихлер (Sorptionsisothermen für Getreide und Raps. Pichler H. J.), Landtechn. Forsch., 1956, **6**, № 2, 47—52 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В процессе сушки зерна злаков и рапса выяснена приблизительная емкость испарения и увлажнения как двух разных действий при разных т-рах. Исследованы изотермы сушки пшеницы и рапса, проверено термодинамич. ур-ние Гиндерсона. Л. Шашкина

25236. Бороздка зерен ячменя. Казаков Е., Мукомол.-элеват. пром-сть, 1956, № 10, 16—17

Рассмотрен вопрос о зависимости режима дробления зерна ячменя от глубины и конфигурации бороздки зерна. На основании исследования 9 селекционных сортов ячменя и математич. обработки полученных результатов установлено, что конфигурация бороздки зерна ячменя всегда открытая, чаще с волнистым, неправильной формы плоским рисунком, резко клиновидная. Размеры бороздки небольшие: на площадь бороздки приходится 0,7—3,7% всей площади поперечного сечения. Ширина бороздки обычно больше глубины. Большие изменения формы, глубины и ширины бороздки усложняют переработку ячменя. Небольшие размеры бороздки и превышение ширины над глубиной являются благоприятным фактором для организации технологич. процесса. Изучение морфологич. особенностей бороздки поможет усовершенствовать схему переработки ячменя и режим работы оборудования. Г. Новоселова

25237. Мукомольно-хлебопекарные качества сортов пшеницы СССР. Самсонов М. М., Жарова Е. Н., Информ. бюл. Гос. комис. по сортоиспыт. с.-х. культур при М-ве с. х. СССР, 1956, № 11, 20—29

Приведены итоги работы мукомольно-хлебопекарной лаборатории Госкомиссии по сортоиспытанию с.-х. культур по определению содержания сырой клейковины (К) у сортов пшеницы, находившихся в государственном сортоиспытании с 1945 по 1953 г. Определение К в 70%-ной муке производилось по единой методике, принятой в лаборатории. Среднее содержание К в яровой пшенице по СССР составило 40,1%, в озимой 37,9%, в целом по яровой и озимой 39%. Содержание К в 70%-ной муке возрастает при продвижении с севера на юг и с запада на восток. Яровые пшеницы в ряде зон имеют несколько повышенное содержание К по сравнению с озимыми. Содержание К сильно колеблется по сортам и годам урожая. В засушливых районах пшеницы содержат больше К, чем во влажных. В засушливые годы повышается содержание К в пшеницах обычно влажных районов. Яровые мягкие и твердые пшеницы практически имеют одинаковое содержание К в Воронежской обл. и на Северном Кавказе; на Юго-Востоке яровые твердые пшеницы имеют несколько большее содержание К и в районах Западной Сибири и Северного Казахстана яровые твердые пшеницы имеют меньшее содержание К по сравнению с мягкими пшеницами. Качество К твердых и мягких пшениц резко различно. К твердых пшениц обладает высокой упругостью и слабой растяжимостью, вследствие этого твердые пшеницы употребляются преимущественно в макаронном производстве, в хлебопечении же только в смесях с мягкими. Г. Новоселова

25238. Промышленная переработка кукурузы для пищевых и технических целей. Любушкин В. Т., Кукуруза, 1956, № 7, 12—18

Рассматривается вопрос о промышленной переработке зерна кукурузы для произ-ва крахмала, патоки, глюкозы, кукурузных хлопьев, взорванной кукурузы, пива, ацетона, бутанола, крупы, муки, растительного масла, кормов, а также переработки стеблей и стержней початков для получения целлюлозы, фурфурола и других хим. продуктов. Приведена схема произ-ва крахмалопродуктов, растительного масла и кормов. Г. Новоселова

25239. К вопросу о механизме образования клейковины. Сообщение 2. Изучение образования клейковины при различной глубине денатурации белков зерна. Шкловский И. Ш., Тр. Одесск. технол. ин-та им. И. В. Сталина, 1955, **7**, 145—150

Проверялась возможность отмывания клейковины из муки пшеничного зерна, предварительно нагретого в течение 1,5—4,5 час. при 30° для денатурации белков в пределах 10—20%. Перегрев пшеничного зерна в таких условиях не препятствует возможности формирования клейковинного студня и путем осторожного и тщательного разминания теста в воде с многократной декантацией крахмала через сита № IX (38) и № XII (49), удалось выделить более или менее связную клейковину, неотмываемую по стандартной методике. Денатурация глиадина до 20% уменьшает выход клейковины. Повышение т-ры воды, применяемой для отмывания, до 40° увеличивает выход и улучшает каче-

ство получаемой клейковины. При степени денатурации глиадина 25% происходят более глубокие изменения в зерне и клейковина в виде связного комка не отмывается. Сообщение 1 см. РЖХимБх, 1956, 12982.
А. Вакар

25240. **Рис. Дюберне** (Le riz. Dubernay E.), Rev. conserve France et Union franc., 1956, **11**, № 5, 147—148 (франц.)

Показан быстрый рост произ-ва риса во Франции (в настоящее время 20 тыс. *га*), особенно в Провансе и Лангедоке, где рис заменил пришедшее в упадок виноградарство. Произ-во механизировано: посев производится с помощью авиации, уборка с помощью комбайнов. Указано на диетическое значение риса, его антиканцерогенное значение, о возможностях использования риса для изготовления консервированных готовых блюд с добавлением соусов, мяса или рыбы и пр. Изложены требования к товарному виду риса (белый или слегка сероватый цвет, однородность, отсутствие дробленых частиц). В. Павлова

25241. **Исследование структурно-механических свойств вальцованного макаронного теста в процессе сушки. Лепилкина Л. А.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 6, 128—134

Исследованы изменения строения и механич. свойств вальцованного макаронного теста в процессе сушки путем измерения деформаций при постоянной нагрузке и снятия кривых изменения касательных напряжений с изменением угла сдвига при определенном законе нагружения. Показано, что образование трещин в тесте происходит под действием касательных напряжений в упруго-пластичной области. А. Емельянов

25242. **О качестве германской муки за последние годы. Шульц, Древс** (Über die Qualität der deutschen Handelsmehle in den letzten Jahren. Schulz A., Drews E.), Brot und Geback, 1956, **10**, № 10, 201—203 (нем.)

Приводятся сравнительные данные анализов образцов торговой пшеничной и ржаной муки ФРГ различного помола за 1950, 1952 и 1954—56 гг. (содержание воды, золы, мальтозные числа, вязкость ржаной муки, по амилографу, кол-во и качество клейковины, число набухания, фаринограммы для пшеничной муки, градус кислотности). Установлены большие колебания качества пшеничной муки, объясняемые различным оборудованием мельниц и качеством пшеницы при общем хорошем содержании клейковины. Качество ржаной муки в значительной степени снижено вследствие прорастания зерна (особенно в 1954 г.).
А. Емельянов

25243. **К методике гравиметрического определения золы. Томас, Андерс** (Kritische Beiträge zur Methodik der gravimetrischen Aschebestimmung. Thomas B., Anders E.), Getreide und Mehl, 1956, **6**, № 10, 91—95 (нем.)

Согласно действующим стандартам, допускаются отклонения при определении золы в муке: в ФРГ ± ± 0,02%, в ГДР ± 0,03%. Массовые определения золы в муке, проведенные 42 лабораториями, установили случаи более значительных колебаний при анализе одного и того же образца муки (до 0,148%). В связи с этим проверялась стандартная пропись, для чего было сделано 1200 отдельных определений золы. Установлено непосредственное влияние на результаты определений времени охлаждения тиглей после озоления муки и неравномерного притока воздуха в муфель во время озоления. Все другие факторы: время и т-ра озоления, применение печей различной конструкции или разных тиглей, различная т-ра воздуха и прочие не оказывают существенного влияния. А. Емельянов

25244. **Витамины в муке ржаного помола. Фрагнер, Чапкова-Водова, Гоубова** (Vitaminy v žitném zámelu. Fragner J., Čapková-Vodová M., Houbová V.), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 8, 365—368 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Аналитически изучено и показано на трех диаграммах изменение в процессе размола ржи содержания в продуктах помола витаминов группы В — тиамина, рибофлавина и ниацина. Установлены места и кол-ва потерь этих витаминов. В отходы помола попадает ~31,5% всего тиамина, 37,7% рибофлавина и 34,5% ниацина, содержащихся в зерне. Указана методика определения этих витаминов и распределение их по продуктам, отходам и потерям при помоле зерна. Распределение (в %) тиамина: в муке 62,9, в отходах 31,3 в ростке 0,6, потери и аналитич. неувязки 5,2, соответственно для рибофлавина 64,0; 37,4; 0,2; 1,6 и для ниацина 60,0; 34,0; 0,5; 5,5. Н. Баканов

25245. **Абсорбция кислорода воздуха мучными болтушками, изменение величин поглощения в зависимости от времени хранения муки. Косгров** (The absorption of oxygen from air by flour batters: changes in the rate of uptake due to ageing of the flour. Cosgrove D. J.), J. Sci. Food and Agric., 1956, **7**, № 10, 668—672 (англ.)

Измерены величины абсорбции O_2 воздуха при 25° суспензиями пшеничной муки в фосфатном буферном р-ре (pH 6,5) при их быстром взбивании. Установлена зависимость этих величин от времени хранения муки, а также влияние на них хранения в азоте, обезжиривания и нагревания муки. Показано, что кол-во поглощаемого O_2 увеличивается с возрастом муки и уменьшается после ее обезжиривания, особенно в комбинации с тепловой обработкой муки. А. Емельянов

25246. **Эффективность хлебопечения. Матейовский** (Výtěžnost pekárenských výrobků ve světle výrobnich ztrát. Matějovský), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 5, 203—209 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Для определения эффективности хлебопечения анализируются производственные потери, которые разделяются на: 1) потери при производственных операциях (потери муки в таре, распыл при распаковке и просеве и распыл при работе) и 2) биологические (дыхание муки при ее хранении и потери при брожении теста), подтверждая конкретные величины опытными данными. На диаграмме баланса воды и сухого в-ва показана динамика движения этих основных частей хлеба в процессе его получения и хранения. На основе опытных определений выпечек потери с тарой составляют (в %) 0,3 муки, распыл при складировании 0,1 и при переработке 0,35. Биологич. потери при дыхании муки оцениваются (при нормальных условиях хранения) ничтожной величиной, а при брожении в среднем 1,77%, что снижает суточную выработку хлеба на 0,2%. На основе этих данных приводится расчетные ф-лы для определения выхода хлеба с учетом первоначальной влажности муки (15%) и конечной влажности изделий (42%). В результате контрольных выпечек хлеба из смеси ржаной и пшеничной муки потери по сухому в-ву установлены несколько большие, чем это предусмотрено нормами. Н. Баканов

25247. **Охлаждение и хлебопечение. Дейвис** (Refrigeration and bread making. Davis T. Y.), Refrig. Engng, 1954, **62**, № 11, 31—33, 78 (англ.)

Рассматривается применение холода в хлебопечении и кондитерском произ-ве для хранения сырья, регулирования технологич. режимов и хранения и транспортирования готовых изделий. Описана применяемая холодильная аппаратура. З. Бочарова

25248. **Влияние продолжительности брожения на определенные химические компоненты жидких ферментативных систем, употребляемых в хлебопечении. Джонсон, Миллер, Рефай, Миллер** (Effect of fermentation time on certain chemical constituents

of pre-ferments used in breadmaking. Johnson John A., Miller Byron S., Refai Fawzy Y., Miller Donald), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 1, 82—84 (англ.)

В связи с получившим в последние годы распространением замены опары особо приготовленными жидкими дрожжами (жидкая ферментативная система), исследовали влияние продолжительности брожения и состава смеси на хим. изменения, обусловливающие технологич. процесс. Опыты проводили со смесями: 1) Американского института сухого молока (АИСМ), состоящей (в *г*) из 320 воды, 21 глюкозы или сахарозы, 3,5 минер. подкормки для дрожжей, 1,8 солода, 7 соли, 14 прессованных дрожжей и 42 сухого молока; 2) сахарной — того же состава, за исключением молока; 3) мучной — с заменой сухого молока таким же кол-вом муки сорта патент, из стекловидной озимой краснозерной пшеницы. После 1 мин. перемешивания смеси выдерживали при 30° с периодич. отбором проб. В пробах определяли хроматографич. методом остаточные сахара, газообразующую способность по давлению газа, pH — прибором Бекмана и общую кислотность — потенциометрич. титрованием смеси и органич. к-т, изолированных ионообменными смолами. Установлено, что скорость сбраживания сахаров зависит от типов смеси и сахара. В присутствии молока или муки скорость замедлялась. Глюкоза сбраживалась быстрее сахарозы. К концу 5-го часа оставалось 5—17% несброженных сахаров. Газообразование продолжалось 6 час. Скорость газообразования в смеси АИСМ была несколько выше, при одинаковом общем кол-ве образовавшегося газа во всех смесях. Смесь АИСМ обладала буферной способностью, удерживая в течение 9 час. pH 5,4; в мучной и сахарной смесях pH резко снижался в первые часы брожения. Общая кислотность повышалась до максимума за 3 час. брожения с постепенным снижением до начального уровня к 24 час. В. Базарнова

25249. Изучение черствения хлеба, изготовленного из отдельных составных частей муки. II. Выбор способа дегустационной оценки. III. Влияние влажности мякиша и отходов крахмала. IV. Влияние клейковины и пшеничного крахмала. Бектел, Мейснер (Staling studies of bread made with flour fractions. II. Selection on the sensory test panel. III. Effect of crumb moisture and of tailings starch. IV. Effect of gluten and wheat starch. Bechtel W. G., Meisner D. F.), Cereal Chem., 1954, 31, № 3, 171—175; 176—181; 182—187 (англ.)

II. Описан принятый способ органолептич. оценки черствения хлеба дегустационной комиссией.

III. Органолептич. оценкой и измерением сжимаемости хлеба из отдельных составных частей пшеничной муки при хранении в течение 6 дней установлено, что хлеб с большей влажностью мякиша сохраняет свежесть лучше, чем при пониженном содержании влаги. Фракция отходов, получаемая после выделения из муки крахмала, поглощает больше воды, чем последний, а потому с ее увеличением возможно увеличить влагопоглощаемость теста.

IV. Образцы хлеба, приготовленные из клейковины и крахмала, с разным содержанием белка (10,8—17,3%), черствели при 3-дневном хранении в одинаковой степени, но затем с повышением содержания белковых в-в процесс черствения несколько замедлялся. Изменения крахмала, таким образом, вызывают черствение в первые дни хранения хлеба; при дальнейшем хранении процесс черствения зависит от клейковины. Часть I см. РЖХим, 1956, 41763. А. Емельянов

25250. Новый метод производства хлеба с применением клейстеризации крахмала муки. Касавара (粉の糊化方式による水種式製パン法の利點と特長。笠原福治), 製菓製パン, Сэйка сэйпан, 1956, 22, № 3, 70—74 (япон.)

Муку при нагревании смешивают с водой. К полученному клейстеру добавляют соль и сахар и, после перемешивания, дрожжи. Оставляют при 30°. Перебродившую жидкую массу используют в качестве закваски при приготовлении теста, которое в дальнейшем обрабатывают как обычно. Хлеб, изготовленный указанным способом, обладает хорошим вкусом и запахом. Ким Су Ен

25251. Факторы, влияющие на снабжение продуктами питания. Мак-Гилливрей (Factors affecting the world's food supplies. MacGillivray John H.), World Grops, 1956, 8, № 8, 303—305 (англ.)

Рассматриваются пути повышения производительности с.-х. и уменьшения потерь продуктов при хранении, переработке, транспортировке. Библ. 17 назв. Л. Карунина

25252. О замораживании хлебных изделий. Подразкий (O zmrazování pečiva. Podrazký Vladimír), Průmysl potravin, 1956, 7, № 8, 350—354 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Описаны исследования по замораживанию 4 видов хлебных изделий, различающихся в рецептурах по содержанию жира и сахара. Изделия замораживали при —18° как в завертке, так и без упаковки и хранились в течение 14 дней. Наряду с выпеченными изделиями замораживались и изделия до конца недопеченные. Дефростация иногда комбинировалась с допечением изделий; оно производилось при 230°, при этом для изделий вполне выпеченных требовалось 3—4 мин., а для недопеченных 5—10 мин. В некоторых изделиях определялись влажность, кислотность, черствение, а общая качеств. оценка производилась органолептически. Установлено, что замораживание изделий не вызывает изменений основных качеств их и после дефростации они не отличаются от свежих. В силу этого метод может быть рекомендован как процесс для длительного хранения без потери качеств. Н. Баканов

25253. Изучение влияния добавок сухого обезжиренного молока на хлеб из пшеничной муки без отсева отрубей. II. Миксограммы. Кеннеди, Флетчер, Сейбистон (Studies on the incorporation of nonfat milk solids in whole wheat bread. II. Mixograms. Kennedy Barbara M., Fletcher Loraine R., Sabiston Adelia R.), Cereal Chem., 1955, 32, № 6, 452—462 (англ.)

Исследовалось влияние добавления сухого обезжиренного молока (М) (в кол-ве 0,22% к весу муки) на миксограммы (кривые, характеризуюшие подъем) теста из 11 сортов пшеничной несеяной муки. Показано, что сухое М увеличивает время образования теста в 2,5—4,0 раза (в зависимости от образца муки). На высоту миксограмм прибавка М влияния не оказывала, ширина же их несколько уменьшалась по мере возрастания кол-ва внесенного М. Снижение кривых, обусловленное ослаблением теста, уменьшалось в связи с прибавлением М. Так, угол снижения кривой теста без М был равен в среднем 7°, с 12% М он составлял 2,5%. Угол образования теста обнаруживал тенденцию к возрастанию с прибавлением М, однако закономерности здесь были выражены неясно. Прибавление сухого М в рецептуру вызывало также увеличение времени образования теста и в пробных выпечках. Никакой связи между объемом хлеба и показателями полученных миксограмм установлено не было. Сообщение I. См. РЖХим, 1956, 14774. С. Пронин

25254. Способ приготовления праздничного сдобного хлеба. Роч, Тесмар (Über das Backen von Weihnachtsstollen. Rotsch A., Tessmer E.), Bäcker und Konditor, 1956, 10, № 10, 16—18 (нем.)

25255. Сравнение хлебопекарных качеств замороженного сгущенного молока и сухого обезжиренного молока распылительной сушки. Роджерс, Муча, Белл (Comparison of baking quality of frozen condensed and spray-dried skimmilk. Rogers L. V., Mucha T. J., Bell R. W.), J. Dairy Sci., 1956, **39**, № 7, 965—970 (англ.)

Исследовалось влияние на качество пшеничного хлеба (характеристика теста, строение мякиша, объем хлеба) добавления 6% сухих в-в обезжиренного молока (М) в виде 2 образцов молочного порошка, полученного на распылительной сушилке с предварительным нагреванием М в течение 30 мин. при 62° или при 82°, и 5 образцов сгущенного обезжиренного М с такой же предварительной термич. обработкой, хранившегося при —17 и —27° в течение года. Установлено, что М, сгущенное до $^1/_4$ и $^1/_5$ первоначального объема (соответственно до 36 и 45% сухих нежировых в-в М), значительно ухудшилось в качестве при хранении (увеличение вязкости, неудовлетворительные консистенция и внешний вид). Т-ра хранения не оказала влияния на хлебопекарные качества образцов сгущенного М. Хлеб лучшего объема получен при добавлении М, предварительно обработанного при 82°, после хранения его в сгущенном или высушенном виде. А. Емельянов

25256. О значении яиц и лецитина в производстве сухарей. Дёрнер, Тесмер (Über die Wirkung von Ei und Lecithin bei der Zwiebackherstellung. Dörner H., Tehsmer E.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 10, 210—213 (нем.)

Проведены сравнительные опытные выпечки сухарей из пшеничной муки двух видов (с содержанием сырой клейковины 29 и 33%) без добавления и с добавлением яиц и лецитина. Качество сухарей определяли по органолептич. показателям (внешний вид, подрумянивание, пористость, рыхлость, ломкость, вкус). При добавлении 2 свежих яичных желтков к 1 *кг* муки получены сухари хорошего вкуса, мягкой консистенции; при добавлении цельных свежих яиц такого улучшения качества не наблюдалось. Сухой желток оказал примерно такое же действие, как и свежий, а яичный порошок улучшал качество сухарей больше, чем свежие яйца. Лецитин целесообразно добавлять к тесту в виде водн. эмульсии в кол-ве 0,5—1,0%. Хорошие результаты получены при добавлении к тесту лецитино-жировой смеси с яичным желтком (свежим или сушеным). Очень значительное улучшение вкуса и ломкости сухарей достигнуто при применении молочно-лецитинового порошка. Подтверждено большое значение качества муки для получения хороших сухарей. А. Емельянов

25257. Болезнь печеного хлеба и меры борьбы с ней. Аракава (パンの病氣とその防止· 荒川時和), 製菓製パン, Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1956, **22**, № 6,118—120 (япон.)

Описана картофельная болезнь хлеба, свойства бактерий, вызывающих ее, метод обнаружения болезни и способы предотвращения ее развития. Ким Су Ен

25258. Консервирование кондитерских изделий при помощи антиоксидантов. Маутнер, Иванчан (Konzervisanje konditorskih proizvoda uz pomoć antioksidansa. Mautner Mihailo, Ivančan Ivan), Tehnika, 1955, **10**, № 4, 577—581 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Экспериментально показано присутствие в какаобобах естественных антиоксидантов, которые более активны в шоколаде, чем в отпрессованном какаомасле. Определение перекисного числа недостаточно для установления стойкости бисквита, необходима также и органолептич. оценка. Для обеспечения стабильности кондитерских изделий при их изготовлении следует применять жиры и масла высшего качества. Для каждого вида изделий необходимо найти оптимальную комбинацию антиоксидантов и синергистов и правильный способ введения такой смеси в продукт. М. Антокольская

25259. Способ производства мягкого бисквита. I. Сираиси (ソフト·ビスケット製造法.—. 白石昌美), 製菓製パン), Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1956, **22**, № 1,112—114 (япон.)

Изложены требования, предъявляемые к сырью для произ-ва мягкого бисквита: пшеничной муке, сахару, маслу, молочным продуктам, хим. разрыхлителям, яйцам, соли, вкусовым и ароматич. в-вам. Описано используемое оборудование. Ким Су Ен

25260. Сравнительные выпечки кекса в различных формах и при разной температуре печи. Чарли (Characteristics of shortened cake baked in a fastand in a slow-baking pan at different oven temperatures. Charley Helen), Food Res., 1956, **21**, № 3, 302—305 (англ.)

В результате сравнительных опытных выпечек кекса в двух различных формах (железной, покрытой черным лаком — для быстрой выпечки и луженой железной — для медленной выпечки) показано, что установление одного времени выпечки кекса в обеих формах путем соответствующего подъема т-ры приводит к снижению его качества, а потому не может быть использовано для компенсации влияния на выпечку кекса материала форм. А. Емельянов

25261. Об устойчивости при хранении стойких сортов печенья. Роте (Über die Haltbarkeit von Dauerbackwaren. Rothe M.), Bäcker und Konditor, 1955, **9**, № 7, 17; № 8, 8; № 9, **11** (нем.)

Рассмотрены условия прогоркания жиров, сокращающего сроки хранения печенья (большая поверхность, влияние повышенной т-ры, света и следов тяжелых металлов), и меры, предупреждающие прогоркание, надлежащая упаковка печенья и применение слабо прогоркающих жиров, хранение при низких т-рах, применение антиоксидантов. А. Емельянов

25262. Улучшение масла какао путем гидрогенизации или изомеризации. Ньюман (Improving cacao butter by hydrogenation or isomerisation. Newman Anthony A.), Food Manufacture, 1955, **30**, № 7, 286—289, 292 (англ.)

Жировое поседение шоколада, по мнению автора, объясняется наличием в масле какао низкоплавких (1-стеарил-2,3-диолеин, т. пл. 22—23,5°) и высокоплавких (2-стеарил-1,3-дипальмитин, т. пл. 64,8°) фракций. Темперирование предотвращает поседение, так как уравновешивает влияние высокоплавкой и низкоплавкой фракций, а также гомогенизирует систему. Предлагается гидрировать масло какао, доводя содержание триглицеридов насыщ. к-т до 73%, или подвергать изомеризации (элаидинизации), т. е. переводить низкоплавкую *цис*-конфигурацию триглицеридов в более высокоплавкую *транс*-конфигурацию. Оба процесса создают более однородный фракционный состав масла какао и предотвращают поседение шоколада. М. Антокольская

25263. О недопустимости чрезмерного темперирования при производстве шоколада. Бломмер (Avoid commonest chocolate handling error: excessive temper. Blommer Henry), Candy Ind., 1956, **25**, № 2, 33 (англ.)

Подготовка шоколадной глазури для глазирования конфет должна производиться в сухом, прохладном и изолированном от проникновения влаги помещении. Наиболее ответственным моментом является темперирование. Чикагская фирма Бломмер осуществляет его поточным способом в темперирующей трубе, снабженной устройствами для регулирования интенсивности

температурного и механич. воздействий и их продолжительности. Скорость потока глазури определяется ее назначением и составом и определяет ее т-ру. Шоколадную глазурь темперируют до 33°, молочно-шоколадную до 27—28°, после чего насосом подают к глазировочной машине. Для охлаждения глазированных конфет применяют туннель длиной 91 *м* с т-рой охлаждающего воздуха +10 (взамен туннеля длиной 26 *м* с т-рой —7°). Медленное расплавление глазури, быстрое темперирование, применение темперирующей трубы и глазировочной машины и охлаждение в туннеле приводит к повышению качества глазированных конфет и обеспечивает непрерывность процесса глазирования. Т. Ермакова

25264. Улучшение качества шоколада обработкой ультразвуком. Новые данные из практики. Мозиман (Raffinage du chocolat par le traitement aux ultrasons. Les plus récents résultats obtenus dans la pratique. Mosimann G.), Rev. internat. chocolat., 1955, **10**, № 3, 87—88 (франц.), 88—89 (нем.), 89—90 (англ.)

Обработка ультразвуком уменьшает горьковато-вяжущий вкус шоколадной массы (воздействие на дубильные в-ва) и сокращает наполовину срок конширования. При изготовлении обыкновенного и молочного шоколада ультразвуком обрабатывают в первом случае какао-массу, во втором смесь сухого молока, какао-массы и масла-какао при 50—60° до вальцевания; при использовании сгущенного молока с сахаром шоколадную массу обрабатывают ультразвуком после последнего вальцевания перед загрузкой в конш при 50°. Обработка ультразвуком масла-какао улучшает его вкусовые достоинства. См. также РЖХим, 1955, 39168. В. Реутов

25265. Жиры шелухи какао-бобов. Като, Цутия (カカオ種皮脂について. 加藤秋男, 土屋知太郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Soc., 1954, **57**, № 10, 758—760 (япон.)

Изучено содержание жира в шелухе какао-бобов и его состав. В шелухе найдено 3,3% жира, содержащего значительные кол-ва насыщ. жирных к-т, главным образом стеариновой и пальмитиновой, а из ненасыщ. главным образом олеиновой к-ты и в меньших кол-вах линолевой и линоленовой к-т. В числе глицеридов обнаружен олеодистеарин. Ким Су Ен

25266. Твердая фаза помады. Влияние размеров и однородности кристаллов на консистенцию помады. Клей (Solid phase of fondant. Vary crystal size for softer, more tender paste. Clay Clifford), Candy Ind., 1956, **107**, № 3, 25—27 (англ.)

Исследовано влияние различных факторов на консистенцию помады. В процессе хранения помады изменяется состав ее кристаллич. фазы: уменьшается размер крупных кристаллов (К), увеличиваются размеры средних и исчезают мелкие К. Эти изменения наиболее значительны в первый период «созревания» помады — в течение 24 час. после ее изготовления. В последующие 30 дней хранения процесс изменения размера К замедляется. Существенное влияние на размер К оказывают изменение влажности помады и инверсия сахарозы. Т-ра хранения оказывает незначительное влияние. Консистенция помады зависит от размера и однородности К твердой фазы. Чем мельче и однороднее К, тем тверже помада. Мягкая, рыхлая помада содержит К различной величины; размеры К мягкой помады ⩽30—40 μ, кол-во их должно быть ограничено. З. Сергеева

25267. Отсадка кондитерских изделий в формы. Вассос (Depositing candy in moulds. Vassos John W.), Manufact. Confectioner, 1956, **35**, № 6, 88—90, 92—94 (англ.)

Описаны три способа ручного формования конфет в крахмальные, резиновые и металлич. формы (Ф). Большое внимание уделяется вопросам изготовления штампов для крахмальных Ф. Даны указания относительно материалов для штампов и способов сборки ручных штампов. Резиновые Ф изготовляют из мягкой и гибкой резины с каркасом для жесткости. Новые резиновые Ф предварительно кипятят в 3%-ном р-ре каустич. соды в течение 10—15 мин. для устранения специфич. запаха. Резиновые Ф пригодны для отливки конфетных масс с большим содержанием жира. Для получения конфет высокого качества рекомендуется помадную массу отливать при т-ре ⩽74° и выдерживать ее в формах ⩽ 20 мин. Применение резиновых Ф по сравнению с крахмальными снижает брак и кол-во отходов, обеспечивает экономию труда и производственных площадей и лучшие санитарные условия труда, уменьшает возможность образования воздушных пузырьков на готовых помадных корпусах. К числу недостатков относятся значительные первоначальные затраты, однообразие ассортимента, возможность сообщения конфетам запаха резины и деформирование при выборке из Ф. Металлич. Ф широко применяют для фигурных изделий из шоколада. Поверхность металлич. Ф должна быть хорошо отшлифована. Приведены составы сплавов и металлы для изготовления Ф. А. Цыбульский

25268. Стабилизация жиров в конфетах. Робинсон (Stabilization of fats in candy. II. The importance of free fatty acids. Robinson Helen M.), Manufact. Confectioner, 1956, **36**, № 9, 21—23 (англ.)

Сливочное масло, гидрированное растительное масло, шортенинги, гидрированное кокосовое масло и конфеты, содержащие эти жиры с добавлением и без добавления антиоксидантов, хранили при 30 и 37,8°, периодически отбирая пробы для анализа. Конфеты со свежесбитым сливочным маслом были более стойкими, чем с маслом, хранившимся в холодильнике. Одиннадцать антиоксидантов эффективно задерживали окислительное прогоркание жиров, но не влияли на образование свободных жирных к-т, которое задерживалось глицерином. Предыдущее сообщение см. Food. Tech., 1951, **5**, 20—24. Г. Новоселова

25269. О технологии замороженных продуктов растительного происхождения. Яковлев (De la technologie des aliments végétaux congelés. Jakovliv G.), Rev. prat. froid, 1956, **12**, № 34, 24—26 (франц.)

Исследуются влияние замораживания и пастеризации на фруктовые соки, действие холода на бактериологич. обсемененность плодов и овощей, проблемы сохранения витаминов, содержащихся в плодах и овощах, значение холодильного хранения для продления срока работы предприятий консервной промышленности. В. Павлова

25270. Предварительное охлаждение и хранение плодов и овощей в Италии. Пертикара (Préréfrigération et entreposage des fruits et légumes en Italie. Perticara G.), Communs. Inst. internat. froid, 1953, avril, 173—180 (франц.)

Рассматриваются вопросы экономики и технологии предварительного охлаждения и холодильного хранения плодов и овощей. Охлаждение производят при т-рах, близких к т-ре замерзания плодов, что замедляет микробиологич. процессы. Применение холодильной цепи устраняет сезонность и ограничение потребления плодов и овощей. Быстрое замораживание плодов в связи с этим не применяется. З. Бочарова

25271. Охлаждение плодов. Гак (Réfrigération des fruits. Gac A.), Génie rural, 1955, **48**, № 1, 7—9 (франц.)

Рассматриваются вопросы, связанные с холодильным хранением плодов с учетом сроков съема, степени зрелости, условий т-ры и влажности, скорости движения воздуха, газового режима и значения своевременной реализации плодов. З. Бочарова

25272. Изучение условий хранения на холодильниках различных сортов вишен. Кеслер, Штолль (Versuchsergebnisse bei der Kaltlagerung von Birnensorten. Kessler H., Stoll K.), Landwirtsch., Jahrb. Schweiz., 1956, 5, № 3, 259—282 (нем.; рез. франц.)

В результате изучения дозревания и развития нормальных вкусовых качеств 24 сортов вишен при хранении на холодильнике установлено, что хранение следует производить при 0°. Срок хранения 2,5—5,5 месяцев в зависимости от сорта вишен. А. Емельянов

25273. Изучение влияния более высокой насыпи при холодном хранении столового картофеля. Николайзен-Скупин, Николайзен (Versuche zur Feststellung des Einflusses hoher Schüttung bei der Kaltlagerung von Speisekartoffeln. Nicolaisen-Scupin L., Nicolaisen N.), Kältetechnik, 1954, 6, № 12, 335—337 (нем.)

Описание опытов холодного хранения столового картофеля (К) с осени 1952 г. по май — июнь 1953 г. при высоте загрузки 8 *м* в хранилище, снабженном пристенными решетками, стеллажами и системой вентиляции. К хранился насыпью и в кулях. При холодном хранении К наблюдалось незначительное уменьшение содержания сухого в-ва и крахмала и некоторое увеличение содержания сахара. В партии, хранившейся при 0°, содержание сахара повысилось до 3% и более при предельно допустимой норме 2%, содержание растворимых сухих в-в по рефрактометру увеличилось на 20—40%, достигнув 7% и более. Содержание аскорбиновой к-ты незначительно понизилось. Потери в весе составили ~3,7%, отходы при сортировке ~2,3%, прочие потери ~1%. Средние потери от заложенного на хранение К были 6—7%. Делается вывод, что столовый К можно успешно хранить в холодных хранилищах в закромах 8 *м* высоты с осени до мая — июня следующего года. Необходимым условием хранения является тщательная сортировка К по сортам, качеству и размеру. Органолептич. оценка отваренного К подтвердила, что качество К после 7 месяцев холодного хранения по всей высоте 8-*м* штабеля полностью соответствует свежесобранному осеннему К. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 56668. Е. Курганская

25274. Вкус сушеного картофеля из сырья, обработанного тетрахлорнитробензолом. Гудинг, Таккер, Гаррис (Flavour of dehydrated potatoes made from material treated with tetrachloronitrobenzene. Gooding E. G. B., Tucker C. G., Harries J. M.), J. Sci. Food and Agric, 1956, 7, № 6, 411—416 (англ.)

Картофель (К) сорта Король Эдуард в октябре заложили на хранение с обработкой для предотвращения прорастания препаратом, содержащим 3% 2,3,5,6-тетрахлор-1-нитробензола (на 1 *т* К 4,5 *кг* препарата). Периодически (с января по май) отбирались пробы К для сушки и органолептич. оценки. Сушеный К имел стойкий посторонний привкус, интенсивность которого коррелировала с длительностью хранения. Усиленное выщелачивание в процессе бланширования К перед сушкой снижало интенсивность привкуса. Л. Карунина

25275. Развитие и сохранение зеленого цвета маринадов. Джонс, Фергусон, Листер (Development and retention of green color in sweet pickles. Jones A. H., Ferguson W. E., Lyster N. J.), Canad. Food Inds, 1956, 27, № 8, 16—19 (англ.)

Установлено, что цвет маринованных огурцов сильно зависел от цвета свежих огурцов, который улучшается применением соединений Cu — путем внесения в почву или обрызгивания растений. В процессе маринования цвет огурцов улучшался под влиянием Na-бензоата (5%), специй, особенно ямайского перца (1%), уксуса (6%), сахара, а также предварительного нагревания. Цвет маринованных огурцов улучшался в процессе хранения при 15°. Присутствие миним. кол-в меди, цинка, железа способствует развитию зеленого цвета продукта. Г. Новоселова

25276. Исследования по обработке зеленых олив. Микрофлора рассолов для олив. Гонсалес-Канчо (Estudio sobre el aderezo de aceitunas verdes. Población microbiana de las salmueras de aceitunas. González Cancho F.), Grasas y aceites, 1956, 7, № 2, 81—88 (исп.; рез. нем., франц., англ.)

В результате исследования микрофлоры, развивающейся при брожении зеленых олив (обработанных по севильскому способу), найдено, что из 100 выделенных чистых культур молочнокислых бактерий 90 представляют *Lactobacillus plantarum* и 10 *Lactobacillus Delbruckii*; из 55 выделенных грамотрицательных культур 30 приходятся на *Aerobacter cloacae*, 11 на *Achromobacter*, 8 на *Aerobacter aerogenes* и 6 на *Escherichia freundii*. При нормальном течении брожения максим. развитие *Lactobacillus plantarum* наблюдается между 7 и 13 сутками при pH 4,5, после чего кол-во их понижается и на этом уровне сохраняется в течение ряда месяцев; максим. развитие грамотрицательных бактерий достигается на вторые сутки, а через 15 суток они полностью исчезают при pH 4,5. Л. Песин

25277. Новый метод сушки пищевых продуктов. Брукс (Aphydatosis-promising process for drying foods. Brooks Dennis), Food in Canada, 1955, 15, № 10, 26, 28 (англ.)

Дана оценка нового метода сушки овощей при низких т-рах действием осушенного воздуха (процесс Aphydatosis). Метод исключает разрушение витаминов, денатурацию белка и ухудшение органолептич. показателей качества. Для инактивации ферментов без применения высокой т-ры применяют CO. Установлено, что при сушке новым методом содержание связанной воды, при той же и более низкой влажности готового продукта, выше, чем при обычном методе сушки: для картофеля и батата 34,37% и 22,55%, вместо 27,27% и 18,31%. Потеря аскорбиновой к-ты для картофеля составляла 19,65% вместо 33,06%. Внешний вид сушеных овощей значительно улучшается, набухаемость увеличивается, продолжительность сушки сокращается, расход энергии снижается. Для осушения воздуха применяют пористый силикагель, имеющий 1—3 отверстия на 1 *см* и поверхность 800 $м^3/г$. Г. Новоселова

25278. Сушка сахарной кукурузы. II. Влияние условий досушивания сахарной кукурузы на ее качество. Гернер, Нелсон, Говард (Sweet corn dehydration. 2. Quality effects of falling-rate phase drying conditions. Garner R. G., Nelson A. I., Howart L. B.), Food Technol., 1955, 9, № 11, 553—556 (англ.)

Исследовались качеств. показатели сушеной сахарной кукурузы в зависимости от условий досушивания. Определялись плотность, способность к восстановлению, цвет растворимых в-в, степень высушивания и органолептич. показатели. Цвет растворимых в-в (оптич. плотность очищ. водн. вытяжек, измеренная фотоколориметрически) оказался хорошим показателем ухудшения качества кукурузы в зависимости от условий сушки. Установлено близкое соответствие показателей цвета растворимых в-в и данных органолептич. оценки. Измерение плотности и способности сушеной кукурузы к набуханию не установило связи

этих показателей с различными условиями досушивания. Из полученных данных следует, что т-ра продуваемого воздуха в основном определяет степень высушивания сахарной кукурузы в этой стадии обезвоживания. При выборе надлежащей т-ры сушки необходимо учитывать качество сушеного продукта, а степень высушивания играет в данном случае второстепенную роль. Сообщение I, см. РЖХим, 1956, 80053.
А. Емельянов

25279. Преимущества охлаждения банок с овощными консервами в хлорированной воде. Лех (O dodatnim wpływie chłodzenia puszkowanych konserw warzywnych w wodzie chlorowanej. Lech W.), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 4, 146—148 (польск.)

Имеющиеся в консервных банках микроотверстия, образующиеся в результате неплотности шва, вызывают вторичное заражение содержимого банок микробами в процессе охлаждения, вследствие засасывания внутрь банки наружного воздуха и применяемой для охлаждения воды. Предложено производить охлаждение банок (после стерилизации) хлорированной водой, не содержащей органич. в-в, снижающих бактерицидное действие хлора, или содержащей их в миним. кол-ве. Рекомендуемая конц-ия хлора 10—50 *мг/л*.
Л. Шапиро

25280. Результаты качественной оценки плодово-ягодных соков в 1955 году. Кох (Die DLG-Leistungsprüfung für Süssmoste 1955 (Offizieller Bericht des Bevollächtigten der DLG). Koch J.), Flüssiges Obst., 1955, **22**, № 5, 7—10 (нем.)

Рассмотрены итоговые данные анализа 142 проб плодово-ягодных соков, представленных 90 з-дами ФРГ. Производилась балльная органолептич. оценка (цвет, прозрачность, запах, вкус) и определение бродильной способности, содержания спирта, общей кислотности, SO_2, летучих и молочной к-ты, уд. веса, витамина С. Исследованы яблочный, виноградный, черносмородиновый, вишневый и различные ягодные соки. Отмечается улучшение их качества по сравнению с предыдущими годами. См. также РЖХим, 1956, 34497.
А. Емельянов

25281. Механизм потемнения плодовых соков. Де-Лука (Sui fenomeni d'imbrunimento dei succhi di frutta. De Luca Guido), Ind. conserve, 1956, **31**, № 1, 19—23 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Обзор работ по изучению причин ферментативного и неферментативного потемнения плодовых соков. Описан способ предотвращения потемнения. Библ. 36 назв.
Л. Карунина

25282. Приблизительная оценка содержания волокон в плодовых соках. Амбанелли (Sulla valutazione approssimativa, per scopi tecnico-commerciali, della polposità dei succhi di frutta. Ambanelli Giorgio), Ind. conserve, 1956, **31**, 24—25 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Рассмотрена возможность определения содержания волокон в плодовых соках центрифугированием порций сока при определенных условиях. Метод найден неподходящим для общего применения, но полезным в некоторых практич. случаях.
Л. Карунина

25283. Улучшить качество виноградного сока. Заславский А. С. (Де ымбунэтэцит калитатя мустулуй. Заславский А. С.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1956, № 4, 56—57 (молд.), Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1956, № 4, 56—57

Экспериментальный материал показывает, что для приготовления высококачеств. виноградного сока пригоден целый ряд сортов винограда, культивируемого в Молдавии. Качество сока заметно повышается при купажировании его с ароматичными соками из Муската гамбургского, Муската оттонель, Изабеллы и Ноа.
Г. Ошмян

25284. Новый способ хранения соков. Гидалевич М. Г. (О ноуэ методэ де пэстраре а мустурилор. Гидалевич М. Г.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1956, № 4, 60—61 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1956, № 4, 60—61

Предложен способ хранения виноградного сока в каменной заземленной амфоре из-под вина. Стены и пол амфоры после цементной отштукатурки покрывают кислотоустойчивой смесью, состоящей из битума № 5, канифоли и парафина. Сок в амфоре охлаждают погружным змеевиком из нержавеющей стали, по которым циркулирует рассол, охлажденный аммиачным компрессором до т-ры от —8 до —10°. В процессе хранения сок хорошо осветляется и выпавшие кристаллы винного камня оседают на дно амфоры. Рекомендуется до залива в амфору сок подогреть до 80—85°, а затем мгновенно охладить до т-ры от —1 до —2°. Оптимальная т-ра хранения сока —5°.
Г. Ошмян

25285. Новое в производстве виноградного сока. Флэнзи (Acquisitions récentes sur l'industrie du jus de raisin. Flanzy Michel), Cahiers ingrs agron., 1956, № 3, 14—16 (франц.)

Исследованиями показано, что наилучшим методом произ-ва сока является способ мацерации сульфитированного и раздробленного винограда. Продолжительность мацерации 4—15 дней в зависимости от сорта винограда и т-ры среды. В соке, полученном описанным способом, содержится сравнительно больше витамина С и дубильных в-в. Предложен способ непрерывной десульфитации сока, основанный на почти моментальном нагреве его до кипения и протекании тонким слоем через колонну в течение ~1 мин., с сохранением исходного объема сока и без соприкосновения с паром. Десульфитированный сок разливается в бутылки еще в теплом виде, что обеспечивает его стабильность при хранении. Благодаря повышенным органолептич. качествам можно ограничиться добавлением к такому соку для ароматизации ⩽5—10% ароматич. соков (цитрусовые или ананасовые). В целях некоторого повышения естественной кислотности продукта рекомендуется убирать виноград для произ-ва соков несколько ранее обычного.
Г. Ошмян

25286. Определение общего содержания сухого вещества в концентрированном томатном соке. Провведи (Sulla determinazione del residuo secco nei concentrati di pomodoro. Provvedi Fosco), Ind. Conserve, 1956, **31**, № 1, 26—28 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описывается новый рефрактометрич. метод определения сухого в-ва в конц. томатном соке. Метод пригоден для контроля производственного процесса. Рассматривается вопрос о необходимости консервирования проб концентрата.
Л. Карунина

25287. Сохранение витаминов в концентратах из плодов и сахара. Вьеру, Палфи (Păstrarea vitaminelor în concentratele din fructe cu zahăr. Vieru R., Palfi A.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 6, 23—25 (рум.)

Для уменьшения потерь витамина С рекомендуется варку концентратов производить в котлах из нержавеющей стали, луженой меди, алюминия. Определение витаминов следует проводить на разных фазах произ-ва. Упаковку концентратов в банки надо осуществлять в условиях вакуума и продукт немедленно охлаждать. Этим путем можно сохранить в концентратах до 20—25% первоначального кол-ва витамина С. Содержание сахара в мармеладе > 75% способствует сохранению витамина С.
А. Марин

25288. **Современная фабрика в Кобурге. Маттьюс** (General Foods opens modern 90,000 square foot plant. Matthews Garth R.), Canad. Food Inds, 1956, 27, № 8, 20—22 (англ.)

Описание ф-ки в Кобурге /штат Онтарио/, вырабатывающей желейные десертные продукты, пользующиеся большим спросом. Ф-ка перерабатывает 10 *т* сахара в 1 час. Л. Карунина

25289. **Ускоренный метод пастеризации молока. II. Исследование свойств молока и некоторые предварительные бактериологические исследования. Рид, Норкросс, Ханкинсон, Литский** (Come-up time method of milk pasteurization. II. Investigation of milk properties and some preliminary bacteriological studies. Read R. N., Jr, Norcross N. L., Hankinson D. J., Litsky Warren), J. Milk and Food Technol., 1956, 19, № 2, 45—49 (англ.)

Мгновенную пастеризацию молока проводили в спец. лабор. установке (см. РЖХим, 1957, 21426). Фосфатаза инактивировалась при 83,5° в течение 0,25 сек. и при 81,3° в течение 0,5 сек. Величина pH существенно не изменялась. При т-ре > 85° заметно ухудшалась способность к отстаиванию жира. Денатурации белка не происходило. При 88° в течение 0,5 сек. и при 88,8° в течение 0,25 сек. уничтожалось до 99,9% микрококков. В. Богданов

25290. **Исследование молока с помощью электронного микроскопа. Дьяченко, Жданова, Полукаров** (Milchuntersuchungen mit dem Elektronenmikroskop. Djatschenko P., Schdanowa E., Polukarow J.), Dtsch. Milchwirtsch., 1955, 2, № 11, 243 (нем.)

Перевод, см. РЖХим, 1957, 17657 А. П.

25291. **Исследования по воздействию H_2O_2 на молоко. Сообщение 1. Влияние на белки молока. Люк, Жубер** (Untersuchungen zur H_2O_2-Behandlung der Milch. Einfluss auf Milchproteine. 1. Mitteilung. Lück H., Joubert F. J.), Milchwissenschaft, 1955, 10, № 5, 160—165 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Краткий обзор литературы о методах консервирования и стерилизации молока с применением хим. реагентов и антибиотиков. Рассмотрены данные по воздействию разб. р-ров H_2O_2 на белки молока. К свежеобезжиренному молоку добавляли 0,25—1,0% 40%-ного р-ра H_2O_2 и оставляли на 3—5 час. при 20°, после чего избыток H_2O_2 инактивировали каталазой. Молоко охлаждали до 4°, разбавляли равным объемом буферного р-ра с pH 7,8 (0,08*M* хлористого натрия, 0,02*M* веронала и 0,02*M* его натриевой соли) и подвергали электрофорезу. На основании электрофоретич. диаграмм показано, что казеин при этом не претерпевал никаких изменений, но β-лактоглобулин изменялся (после 4 суток воздействия 0,25% — 40%-ного р-ра H_2O_2). Его электрофоретич. подвижность уменьшалась, вершина диаграммы сплющивалась или расширялась и совсем исчезала в случае применения высоких конц-ий H_2O_2. Изменение SH-групп сывороточных белков зависело от конц-ии H_2O_2, т-ры и продолжительности воздействия. Применение 0,25% H_2O_2 (40%) при 55° в течение 20 мин. или при 30° в течение двух суток не снижало заметно содержания сульфгидрильных групп. Библ. 64 назв. А. Годель

25292. **Светочувствительность молока. Мерта** (Zur Lichtempfindlichkeit der Milch. Merta Emil), Dtsch. Molkerei-Ztg., 1956, 77, № 30, 990—991 (нем.)

Стерилизованное молоко (М) менее чувствительно к свету, чем пастеризованное. Гомогенизация М не способствует появлению в М так называемого «светового» привкуса. Чувствительность М к свету повышается при кормлении животных сухими кормами. М, подвергшееся длительной и кратковременной пастеризации, не отличается по светочувствительности. Т-ра М во время действия света не влияет на появление привкуса. Желтые бутылки являются практически достаточной защитой М от света, однако вызывают быстрое нагревание М при прямом солнечном освещении. Хорошей защитой являются закрытые с боков ящики для бутылочного М. Е. Жданова

25293. **Проникновение света в молоко. Берджесс, Херрингтон** (The penetration of light into milk. Burgess W. H., Herrington B. L.), J. Dairy Sci., 1955, 38, № 3, 244—249 (англ.)

Исследована глубина проникновения в обезжиренное, цельное и гомогенизированное молоко (М) световых лучей с длиной волны 5780—2540 А. В противоположность имеющимся в литературе данным показано, что свет способен проникать сквозь сравнительно толстые слои М. Слой цельного М в 18 *мм* пропускает > 1% света с длиной волны 5460 А, а слой в 4,5 *мм* пропускает > 2% света с длиной волны 3650 А. Солнечные лучи способны разрушать аскорбиновую к-ту, содержащуюся в М, на глубине до 26 *мм*. Для М светопропускание и глубина проникновения света не подчиняются закону Ламберта. Библ. 7 назв. А. Годель

25294. **О применении цветных молочных бутылок. Керкконен, Креула** (Onko siirryttävä värillisten maitopullojen käyttöön? Kerkkonen Heikki K., Kreula Matti), Karjantuote, 1956, 39, № 7, 158—162 (фин.)

Под действием солнечных лучей возникают пороки вкуса молока (М), которых можно избежать при применении светофильтра, пропускающего только лучи с длиной волны > 6200 А. При обычном освещении М в бутылках из бесцветного стекла, содержащаяся в нем аскорбиновая к-та полностью разрушается за 15 мин. В бумажной упаковке за 2 часа разрушится 60%, в стеклянных золотисто-бурых бутылках — 45% и в рубиново-красных — 30%. В бутылках из бесцветного стекла за 2 часа разрушалось 70% витамина B_2. В бутылках из бурого и рубиново-красного стекла витамин B_2 не разрушался. В М в бутылках из бурого стекла хорошо сохраняется аскорбиновая к-та, что препятствует возникновению пороков вкуса М. Бутылки, изготовленные из зеленого и синего стекла, как и бесцветное стекло, почти не предохраняют М от появления пороков. В белках М содержится метионин, который с витамином B_2 под влиянием солнечного света образует β-метилмеркаптопропиональдегид, который считается основной причиной появления «солнечного» привкуса М. М. Тойкка

25295. **Определение содержания ионов кальция в ультрафильтрате молока. Сметс** (The determination of the concentration of calcium ions in milk ultrafiltrate. Smeets W. Th. G. M.), Nederl. melk-en zuiveltijdschr., 1955, 9, № 4, 249—260 (англ.; рез. голл.)

Описаны 4 метода определения содержания Ca в ультрафильтратах молока. Изучены комплексные соединения Ca и цитрата, фосфата и лактозы. В исследованных 40 образцах ультрафильтратов молока обнаружено в среднем 34,7 (± 4,9) *мг* % кальция. Из них 35% находилось в ионизированном состоянии, 55% в соединении с цитратами, а 10% в соединении с фосфатами. Внесение в молоко добавочного кол-ва Ca делало его нестабильным при общем содержании Ca более 16 *мг* %. По-видимому, особенности молока из Утрехта объясняются повышенной конц-ией ионов Ca. Библ. 22 назв. А. Годель

25296. **Редуктазная проба. II. Чарлетт** (The methylene blue reduction test. II. Charlett S. M.), Dairy Inds, 1955, 20, № 8, 662 (англ.)

Описана методика определения редуцирующей способности молока (М): по 10 *мл* хорошо перемешанного М вносят в три стерильные пробирки, добавляют по 1 *мл* стерильного р-ра метиленового синего (I) и за-

крывают стерильными резиновыми пробками. Содержимое пробирок тщательно перемешивают многократным переворачиванием и помещают в водяную баню при 37—38°. Контролем служат две пробирки — одна с 10 *мл* М и 1 *мл* р-ра **I**, другая с 10 *мл* М и 1 *мл* воды. Пробирки нагревают в кипящей водяной бане в течение 3 мин. Исследование заканчивают после обесцвечивания верхнего слоя М (5 *мм*). Наблюдение длится 6 час. М, обесцвечивающее **I** в течение > 6 час., считается лучшим по качеству. Недостатком метода является необходимость периодич. переворачивания пробирок, во избежание отстаивания жира. Для удерживания жира в тонко дисперсном состоянии перед внесением М в пробирки вливают по 0,25 *мл* детергента «Teepol», не влияющего на результаты анализа. Часть I см. РЖХим, 1956, 76793 Л. Карунина

25297. К вопросу о способе определения окисления молочного жира с применением тиобарбитуровой кислоты. Паттон, Керц (A note on the thiobarbituric acid test for milk lipis oxidation. Pattan Stuart, Kurtz G. W.), J. Dairy Sci., 1955, **38**, № 8, 901 (англ.)

Химизм р-ции тиобарбитуровой к-ты (**I**) с продуктами окисления жира молока и других жиросодержащих продуктов еще полностью не изучен. Показано, что свежеприготовленные α-, β-ненасыщ. альдегиды дают характерную розовую окраску с **I** только после выдержки их на воздухе при 25° в течение нескольких дней или в присутствии следов меди. Следы меди повышают также интенсивность окраски при тиобарбитуровом методе. Полученные данные интересны для идентификации этих альдегидов при изучении окисленного вкуса обезжиренного молока. А. Годель

25298. Измерение pH молочных продуктов. Манцель (Die pH-Messung von Milchproduktion. Mantzell E.), Österr. Milchwirtsch., 1955, **10**, № 3, 34—36 (нем.)

Определение pH молочных продуктов с применением хингидронного электрода не дает правильных воспроизводимых результатов вследствие искажений, связанных с подготовкой проб анализируемых продуктов. Рекомендуется применение электродов, помещаемых непосредственно в продукт, не требующих предварительного выделения водн. фазы. Описывается спец. стеклянный электрод, снабженный шкалой для непосредственного отсчета величины pH. Для избежания неточности измерений при массовых анализах поверхность электрода после каждого определения pH протирают фильтровальной бумагой. Библ. 16 назв. А. Годель

25299. Быстрый способ определения в молоке общего содержания свободных жирных кислот с применением колонки из силикагеля. Харпер, Шварц, Эль-Хагарави (A rapid silica gel method for measuring total free fatty acids in milk. Harper W. J., Schwartz D. P., El-Hagarawy I. S.), J. Dairy Sci., 1956, **39**, № 1, 46—50 (англ.)

Модифицирован метод определения масляной к-ты и высших жирных к-т по Харперу и Армстронгу (РЖХим 1955, 17808) с целью устранения операции их предварительного фракционирования. Хроматографич. колонку диам. 35 *мм* и длиною 250 *мм*, присоединенную к колбе Бунзена, заполняют в два приема: нижнюю секцию — 5 *г* сухой кремневой к-ты смешивают с 3 *мл* М р-ра фосфатного буфера с pH 6,5 и смывают в колонку 20 *мл* хлороформа; верхнюю секцию — 5—20 *мл* молока, подкисленного 20%-ной H_2SO_4 до pH 1,8—2,0, растирают в ступке с кремневой к-той, взятой из расчета 5 *г* на каждые 3 *мл* молока. Смесь сливают в колонку, смывая остаток со ступки 150 *мл* 5%-ного р-ра *н*-бутанола в хлороформе. Элюат разбавляют 15 *мл* абс. спирта или спирто-эфирной смесью и титруют в присутствии фенол-красного. Результаты выражают в *мл* 1 н. щелочи на 100 *г* жира. Продолжительность анализа 15 мин. А. Годель

25300. Обнаружение тростникового сахара в молоке и молочных продуктах. Митра, Рой (Detection of cane sugar in milk and its products. Mitra S. N., Roy S. C.), J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1955, **18**, № 3, 168—173 (англ.)

Установлено, что при применении реактива Селиванова (солянокислый резорцин) (РС) для обнаружения примеси тростникового сахара, получаемые результаты зависят от продолжительности нагревания и конц-ии HCl; восстановленное молоко, а также кипяченое дают положительную р-цию при отсутствии сахара, а молоко, консервированное формалином, не дает окраски при наличии сахара. Описан уточненный и проверенный метод с модифицированным РС, позволяющий определить добавление 0,25% сахара в кипяченом и восстановленном молоке, а также молоке, консервированном формалином. Реактив: 1 *г* резорцина растворяют в 100 *мл* разб. HCl (1 объем HCl, уд. в. 1,18, разбавляют 1,5 объемами дистилл. воды). Определение: к 25 *мл* молока добавляют 1 *мл* конц. HCl, оставляют на 10 мин. для осаждения белков и фильтруют. К 5 *мл* РС добавляют 1 *мл* прозрачной сыворотки, помещают в кипящую воду на 1 мин., и, вынув из воды, наблюдают окраску. Появление красного окрашивания указывает на наличие тростникового сахара. Н. Брио

25301. Выделение чистого жира из молока, сгущенных сливок и сухого молока для определения перекисного числа. Понт (A de-emulsification technique for use in the peroxide test on the fat of milk, cream concentrated and dried milks. Pont E. C.), Austral. J. Dairy Technol., 1955, **10**, № 2, 72—74 (англ.)

В прибор Бебкока отмеривают 30 *мл* молока или разб. дистилл. водой до жирности 4% молочных продуктов и 15 *мл* деэмульгатора, помещают на 10 мин. в водяную баню при 70°, центрифугируют 1 мин., горячей дистилл. водой смывают жир с шейки в корпус прибора и вновь центрифугируют 1 мин., выдерживают 5 мин. в водяной бане при 45° и пипеткой отбирают отстоявшийся жир для определения перекисного числа ферритиоцианатным методом (J. Dairy Res., 1946, **14**, 340) с применением фотоэлектрич. колориметра. Приготовление деэмульгатора: 50 *г* лимоннокислого натрия, 50 *г* салициловокислого натрия и 86 *мл* *н*-бутанола растворяют в дистилл. воде и доводят до 450 *мл*. Длительность анализа 15 мин. Результаты почти совпадают с данными, полученными при анализе жира, выделенного методом сбивания. Г. Титов

25302. Обнаружение пенициллина в молоке. Матьюс, Хескет (The detection of penicillin in milk. Mathews A. G., Hesketh Nancy D.), Austral. J. Dairy Technol., 1955, **10**, № 4, 158—159 (англ.)

Описана качеств. р-ция для определения пенициллина (**I**) в молоке, основанная на свойстве **I** задерживать рост *Sarcina lutea*. 2 *мл* испытуемого молока нагревают до 50°. Из 2 *мл* питательной среды (2% агара и 2% протеозо-пептона в дистилл. воде), смешанной с молоком, готовят в пробирке косой агар. Приготовляют суспензию из клеток *S. lutea* в питательном отваре и делают посев полосами на косой агар с испытуемым молоком. Выдерживают при 25—37° 16 час. на свету. Наличие или отсутствие характерного для *S. lutea* блестящего, лимонно-желтого роста вдоль полос посева указывает соответственно на отсутствие или наличие **I** в молоке. Параллельно проводят контрольный опыт: серию стандартных р-ров **I** в молоке обрабатывают таким же образом и устанавливают правильность определения. Н. Брио

25303. Быстрый метод определения фосфатазы по Ашаффенбургу и Муллену. Марринер (The rapid phosphatase test of Aschaffenburg and Mullen. Mar-

riner F. W.), Austral. J. Dairy Technol., 1955, **10**, № 2, 55—57 (англ.)

Фосфатазная проба Ашаффенбурга и Муллена (AM) (J. Dairy Res., 1949, **16**, 58) отличается от известной пробы Кэй и Грехема (КГ) тем, что продолжительность выдержки молока при 37° сокращена с 24 час. до 2 час., а в качестве реактива применяется динатрий-*n*-нитрофенилфосфат, вместо динатрийфенилфосфата. В случае присутствия фосфатазы при применении метода КГ освобождается фенол, который обнаруживают реактивом Фолина, а по методу AM — *n*-нитрофенол, который окрашивает р-р в желтый цвет. Интенсивность окраски измеряют в фотоколориметре. Сравнительный анализ многих проб пастеризованного молока обоими методами показал хорошую сходимость результатов. Следы фенолов, содержащиеся в молоке, не мешают определению. А. Годель

25304. Область применения определения общего количества бактерий по Бриду и практическое выполнение метода. Фольда (Über Anwendungsgebiete der Breed'schen Keimzahlbestimmung und die praktische Durchführung der Methode. Folda Wilhelm), Dtsch. Molkerei-Ztg., 1956, **77**, № 34, 1106 (нем.)

Для проверки пригодности сырого молока для пастеризации, вместо чашечного метода, пригоден метод подсчета общего кол-ва бактерий по Бриду. В практич. условиях заниженные результаты могут быть получены вследствие различной степени нагревания препарата на пламени спиртовой горелки и при наличии в молоке или промывной воде формалина. Е. Богданова

25305. К вопросу определения титра кишечной палочки в молоке. Клейн (Ein Beitrag zur Coli-Titer-Bestimmung in Milch. Klein H.), Berliner und münchener tierärztl. Wochenschr., 1955, **68**, № 4, 58—60 (нем.; рез. англ.)

Для определения титра кишечной палочки в молоке испытывались бромтимол голубой-трипафлавин-лактозо-агар, трифенилтетразолхлорид-агар и нитрат-восстанавливающая проба. Наиболее подходящей средой для определения титра кишечной палочки оказался трифенилтетразолхлорид-агар. Е. Богданова

25306. Рецепты мороженого. Хамфрисс (Your recipes for this summer. Humphriss E. L.), Ice Cream Ind., 1956, **37**, № 2, 108—109 (англ.)

Описано 16 рецептов для приготовления мороженого различной жирности. Г. Титов

25307. Применение глюкозы в мороженом. Браун, Гибсон (The use of glucose in ice cream. Brown R. W., Gibson D. L.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1955, **34**, № 10, 38, 44, 46, 62 (англ.)

Массовая дегустационная оценка образцов мороженого, приготовленного с различным содержанием глюкозы и сахарозы, установила, что глюкоза, повышая содержание сухих в-в, улучшает структуру, консистенцию и вкус мороженого. Из лиц, принявших участие в дегустации, 55,4% предпочли мороженое с 10% сахарозы и 10% глюкозы, соответствующему по сладости мороженому с 15% сахарозы. Все образцы мороженого не обнаружили различия в процессе таяния. Часть I см. РЖХим, 1957, № 4. И. Гутин

25308. Улучшение качества мороженого при низком содержании лактозы в молочных концентратах. Самни, Ньюбек (Low-lactose concentrate makes better ice cream. Sampey John J., Neubeck C. E.), Food Engng, 1955, **27**, № 1, 68—69, 180, 183 (англ.)

Частичный гидролиз лактозы ферментом лактазой позволяет повысить содержание сухих обезжиренных в-в в смеси для мороженого до 13—14%, устраняя возможность появления порока песчанистости, обусловленного кристаллизацией лактозы. Лучшие результаты дает применение лактазы «В» — сухого препарата дрожжей, сбраживающих лактозу. Условия оптимальной активности лактазы: т-ра 45° в течение 15 мин. и 40,5° в течение > 30 мин. при pH 6,0—6,5. В практич. условиях произ-ва обычно достаточен гидролиз 20—30% лактозы, содержащейся в молочном концентрате. В. Новикова

25309. Информация об ингредиентах смесей для мороженого.— (Information on ingredients for compounding ice cream mixes.—), Ice Cream Ind. Year Book, 1956—1957. London. Benn Bros Ltd, 1956, 95—103 (англ.)

Для произ-ва мороженого применяют: агар, гуммиарабик, пахту сухую, карбоксиметилцеллюлозу, молочный жир, сгущенное цельное и обезжиренное молоко и сливки (с сахаром и без сахара), кукурузные хлопья и крахмал, сливки обычные, замороженные, пластические, а также синтетич., инвертный сахар, глюкозу, лактозу, сахарозу, молочный сахар, яйца, яичные желтки, и яичный порошок, этилметилцеллюлозу, желатину, моноглицерид стеариновой к-ты, рафинированные, а также гидрогенизированные растительные масла, мед, молоко цельное и обезжиренное, антиоксиданты, пектин, альгинат натрия, лецитин, сыворотку подсырную и сухую, стабилизаторы, выделенные из растений *Chondrus crispus, Sterculia campanulata, Ceratonia siliqua*. Приведены хим. состав и некоторые свойства ингредиентов. Г. Титов

25310. Производство обезжиренного сухого молока при низкой температуре. Коултер, Дженесс, Харленд (The manufacture of low heat nonfat milk solids. Coulter S. T., Jenness Robert, Harland Herbert), J. Dairy Sci., 1954, **37**, № 4, 476—480 (англ.)

Обзор. Библ. 29 назв. А. Г.

25311. Применение электронного микроскопа при исследовании субмикроскопической структуры сухого молока. Черная, Кветонь, Писецкий, Штепанек (Použití elektronového mikroskopu ke zkoumání submikroskopické struktury sušeného mléka. Černá E., Květoň M., Písecký J., Štěpánek J.), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 4, 153—156 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Исследования при помощи электронного микроскопа показали, что форма частиц казеина сухого, сырого или сгущенного стерилизованного молока различна. Изменение формы частиц казеина зависело от режима сушки. Приведены микрофотографии частиц казеина в сыром, стерилизованном, сгущенном и восстановленном молоке. Г. Титов

25312. Определение термоустойчивости сливок. Мокрий Н., Молоч. пром-сть, 1956, № 4, 26

Предложена методика определения термоустойчивости сливок: пробирки с 10 *мл* сливок ставят в водяную баню с т-рой 95—100° на 3—4 мин., по свертыванию сливок судят об их термоустойчивости. Е. Богданова

25313. К вопросу о сбивании сливок в маслоизготовителе непрерывного действия. Сурков В. Д., Золотин Ю. П., Тр. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, № 6, 79—84

Проведена эксперим. работа, подтверждающая гидродинамич. особенности маслообразования. Наблюдения через прозрачный цилиндр, одетый на маслоизготовитель непрерывного действия, позволили зафиксировать характерные моменты процесса сбивания сливок. Установлено разрывное течение потока в цилиндре и подтверждено киносъемкой. Разрывы потока наблюдаются по всей длине цилиндра. В начале процесса сбивания полости мелкие, а в момент образования масляного зерна размеры их наибольшие. Размеры полостей, по-видимому, соизмеримы с толщиной слоя жидкости в цилиндре. Приведены фотоснимки и гра-

фик изменения давления жидкости по длине цилиндра.
В. Долговский

25314. **Термическая обработка сливок с целью устранения пороков консистенции в зимнем масле. Кинг** (Die Temperaturbehandlung des zu verbutternden Winterrahmes zur Vermeidung von Konsistenzfehlern in Butter. King N.), Milchwissenschaft, 1956, **11**, № 3, 80—85 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны различные методы термич. обработки сливок с низкой т-рой плавления жира для достижения в выработанном из них масле возможно большего содержания жидкого жира. Рассмотрена роль факторов, определяющих физ. структуру и консистенцию масла. Библ. 12 назв.
А. Годель

25315. **О масле. Мор** (Zum Butterproblem. Mohr W.), Fette und Seifen, 1955, **57**, № 11, 925—932 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Подробное обсуждение вопросов улучшения качества масла, теории маслообразования, процесса обработки, факторов, влияющих на консистенцию и аромат масла. Библ. 21 назв.
В. Фавстова

25316. **Производство топленого масла в Польской Народной Республике. Покорный, Шольц** (Výroba škvařeného sádla v Polské lidové republice. Pokorný Vladimir, Šolc L.), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 8, 377—379 (чеш.)

25317. **Опыты по обработке масла под вакуумом в Дании. Педерсен** (Dänische Erfahrungen über das Vakuumkneten von Butter. Pedersen Aage H.), Milchwissenschaft, 1956, **11**, № 8, 265—267 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описана аппаратура для вакуум-обработки масла. Изучено влияние обработки в вакууме в 11, 30 и 42 *см* рт. ст. на качество масла. Молочный жир имел йодное число 31—35. Общая продолжительность обработки составляла 50—70 мин. Во всех случаях масло, обработанное в вакууме, оценивалось выше обычного масла, причем оценка повышалась с повышением вакуума. При вакуум-обработке содержание воздуха в масле снижалось до 0,5—1,0 $см^3$ на 100 *г*, в то время как в обычном масле оно составляет 1,6—2,7 $см^3$. Вакуум-обработка не влияла на вкус, pH и кислотность масла и очень незначительно изменяла содержание диацетила. Улучшалась способность масла к намазыванию, что особенно важно для зимнего масла с йодным числом < 32, и его консистенция. Стойкость обработанного под вакуумом масла и его перекисное число не изменяются. Приведена схема аппаратуры.
Е. Жданова

25318. **Микроскопическое определение распределения влаги в масле — метод оценки правильности процессов обработки и расфасовки масла. Мор, Драхенфельс** (Die mikroskopische Bestimmung der Wasserverteilung in der Butter, eine Methode zur Erkennung des richtigen Knet- und Ausformverfahrens der Butter. Mohr Walter, Drachenfels H. J. von), Milchwissenschaft, 1956, **11**, № 4, 126—132 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описана методика приготовления препаратов для микроскопич. исследования распределения влаги в масле и меры, устраняющие изменения распределения влаги при приготовлении препаратов. Для исследования необходимо приготовить три препарата и рассматривать не менее пяти полей зрения. Перед приготовлением препаратов масло должно иметь т-ру 25°. Авторы рекомендуют этот метод для контроля правильности процессов обработки и расфасовки масла. Для оценки распределения влаги в масле предлагается следующая система оценок: хорошее—диам. капли$\leqslant 10\ \mu$; удовлетворительное—диам. большинства капель$\leqslant 10\ \mu$; диам. отдельных капель $\leqslant 20\ \mu$; плохое — диам. большинства капель $> 10\ \mu$, отдельных капель $\geqslant 30\ \mu$. Приведены 9 микрофотографий препаратов масла.
Е. Жданова

25319. **Новые весы с проекционным отсчетом для определения воды в масле. Блахни** (Die neue Butterwasserwaage mit Projektionsablesung. Blachny A.), Dtsch. Milchwirtsch., 1956, **3**, № 1, 16—17 (нем.)

Весы помещены в футляре со стеклянными стенками, снабжены механич. арретиром и работают с помощью двух подвесных гирек без обычных разновесов. Взвешивание производят с закрытым передним стеклом, для взвешивания отодвигают боковое стекло. С левой стороны весов расположено проекционное приспособление, с правой — чашка весов, на которой помещают стаканчик с маслом. Испытание весов показало, что определение воды можно производить с точностью до 0,05%. С помощью весов можно определять также сухой обезжиренный остаток масла. Установление проекционного приспособления на нуль и на деления при отсчете процента воды производится быстро и легко.
Н. Брио

25320. **Применение тиобарбитуровой пробы для определения окислительных процессов в молочном жире. Черная** (Použití thiobarbiturového testu k zjišťování oxydačních změn mléčného tuku. Černá E.), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 4, 182—184 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Описаны две модификации тиобарбитуровой пробы при исследовании молочных продуктов. Проба рекомендуется для определения начала порчи масла и сухого молока за счет изменения молочного жира при длительном хранении.
Г. Титов

25321. **Фасованное масло. Педерсен** (Palavoi. Pedersen Aage), Karjantuote, 1955, **38**, № 22, 671—676 (фин.)

Приведены данные о контроле за весом фасованного масла, очистке фасовочной машины, упаковочном материале. Пакет фасованного масла должен иметь завышенный вес на испарение некоторого кол-ва воды из масла, на упаковочный материал, а также вес его обусловлен работой фасовочной машины. Разница в весе 400-граммовых пакетов составляла 1,68—2,10 *г*, в том числе из-за машины 0,8—1,33 *г* и по другим причинам 0,35—1,35 *г*. Лучшим упаковочным материалом для масла является алюминиевая фольга, покрытая лаком и соединенная воском с пергаментной бумагой. Показатели упаковочного материала из алюминиевой фольги: 1) сорт А: толщина фольги 0,009 *мм*, лак на внешней поверхности 5 $г/м^2$, на внутренней поверхности 2 $г/м^2$, вес слоя из пергамента 40 $г/м^2$, вес связующего в-ва (мелкий кристаллич. воск) 5—7 $г/м^2$, общий вес 85 $г/м^2$; 2) сорт В: толщина фольги 0,009 *мм*, лак на внешней поверхности 1 $г/м^2$, на внутренней поверхности 1 $г/м^2$, вес слоя из сульфитной бумаги 25 $г/м^2$, вес связующего в-ва (виниловая эмульсия) 1 $г/м^2$, общий вес 65 $г/м^2$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 10383
М. Тойкка

25322. **Стандартизация технологии и успехи сыроделия. Шульц** (Erfolgssicherung durch Standardisierung der Käseherstellung. Schulz M. E.), Molk.- und Käser.-Ztg, 1956, **7**, № 17, 514—518 (нем.)

Обсуждается необходимость стандартизации сырья, оборудования и технологич. приемов, в частности: техники перемешивания молока, наполнения ванн, способов нормализации смеси по жиру и белку, режима созревания и методов производственного контроля.
Г. Титов

25323. **Выделение сыворотки из сычужного сгустка молока. Сообщение I. Шульц, Клей** (Die Schrumpfung der Labgallerte der Milch. 1. Mitt. Schulz Max Erich, Kley Walter), Milchwissenschaft, 1956, **11**, № 4, 116—123 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описан метод определения кол-ва выделившейся из сычужного сгустка сыворотки (синерезис). К 500 *мл* молока, консервированного $K_2Cr_2O_7$ в прямоугольном

медном сосуде, при 37° добавляют 0,15 *мл* р-ра сычужного фермента (конц-ия 1 : 10 000). Образовавшийся сгусток разрезают на части, выдерживают 24 часа при 37° и определяют выход сыра и кол-во выделившейся жидкости, которое служит показателем синерезиса. Синерезис снижается при предварительном нагревании молока и повышении содержания жира и повышается с повышением т-ры. $CaCl_2$, в присутствии $K_2Cr_2O_7$ задерживает синерезис. Отмечается особое значение синерезиса в произ-ве твердых сыров. Е. Жданова

25324. О длительности желатинизации и перехода жира в сыворотку в молоке зоны Верне-Гукасянского сырзавода Армянской ССР. Диланян З. Х., Ванецян Т. А., Тр. Ереванск. зоовет. ин-та, 1955, № 18, 117—124

В Гукасянском районе 29,3% молока, поступающего на сырзавод в сезон швейцарского сыроделия, является сычужновялым. Добавление $CaCl_2$ в сычужновялое молоко в кол-ве 10—15 *г* на 100 *кг* молока улучшает способность молока к свертыванию, сгусток становится достаточно плотным. Улучшение свойств сырного сгустка уменьшает кол-во сырной пыли при постановке зерна, сокращает длительность технологич. процесса приготовления сыра, улучшает качество сыра, уменьшает переход жира в сыворотку и в небольшой степени увеличивает выход сыра. Е. Жданова

25325. Производство эдамского сыра в Голландии. Антила (Havaintoja edam-juuston valmistuksesta Hollannissa. Antila Matti), Karjantuote, 1956, **39**, № 18, 527—532 (фин.)

25326. Образование рисунка в сыре, в особенности в сыре гауда. Амунстад (Noen betraktninger over hulldannelson i ost, og spesielt i vår goudaost. Amundstad O.), Meieriposten, 1956, **45**, № 10, 167—174 (норв.)

Обзор. Библ. 10 назв. Г. Н.

25327. Свободные аминокислоты в сырах. Долежалек (Volné aminokyseliny v sýrech. Doležálek Jiří), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 4, 175—182 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Исследованием сычужных, кисломолочных и плавленых сыров методом хроматографии на присутствие свободных аминокислот или продуктов их расщепления установлено: а) аланин, глицин, валин, метионин, лейцин, изолейцин, к-ты аспарагиновая и глутаминовая присутствуют во всех сырах; б) серин, лизин, треонин, фенилаланин, тирозин, гистидин, цитруллин, глютамин и аспарагин встречаются очень часто; в) аргинин, γ-аминомасляная к-та и гистамин встречаются редко; г) цистин, цистеиновая к-та, α-аминомасляная к-та очень редко, а саркозин только в сырах типа рокфор. На хроматограммах вблизи пролина и лизина наблюдались пятна не идентифицированных аминокислот. Метод хроматографии обнаруживает некоторые аминокислоты даже в сырах с коротким периодом созревания, что объясняется действием молочнокислых бактерий. Приведены 6 таблиц и 3 диаграммы, характеризующие результаты анализа 24 видов сыра. Г. Титов

25328. Новый стандарт на сыр. Никитин Н., Молоч. пром-сть, 1956, № 4, 41

Обсуждение изменений, внесенных в новый ГОСТ 7616—55 на сычужный твердый сыр. Е. Ж.

25329. Роль микроорганизмов в молочной промышленности. Богданов В. М., Природа, 1956, № 4, 93—96

Рассматривается значение микроорганизмов для произ-ва кисломолочных продуктов, масла и сыра, причины заражения молока микроорганизмами и пороки, вызываемые последними. Е. Жданова

25330. Применение хлорирующих средств в молочной промышленности. Пэунеску (Utilizarea substantelor clorigene in industria laptelui. Păunescu Eugen), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1955, № 11, 10—12 (рум.)

Рассмотрена возможность применения в-в, содержащих активный Cl (хлорная известь, хлорамин, гипохлорит кальция), для дезинфекции молочной тары, инвентаря и упаковочных материалов. Инвентарь необходимо предварительно обезжиривать. Исходный р-р: 1 *кг* хлорной извести, хлорамина или гипохлорита в 10 *л* воды разбавляют водой в соотношении 1 : 20, 1 : 30 или 1 : 50. Инструмент и упаковочный материал погружают в теплый (30—40°) 0,5%-ный р-р NaOH или 1—3%-ный р-р Na_2CO_3, затем протирают щеткой в р-ре какого-либо детергента, промывают водой и погружают на 10—15 мин. при 50—60° в р-р, содержащий 0,300—0,150 *мг/л* активного Cl. В процессе дезинфекции, ввиду снижения конц-ии активного Cl, добавляют через каждый час на 100 *л* р-ра 1—2 *л* исходного р-ра. К рабочему р-ру добавляют технич. HCl до pH 6. А. Марин

25331. Дезинфицирующие средства. Перрин (Detergency. Perrin F. H., J. Soc. Dairy Technol., 1955, **8**, № 2, 90—93 (англ.)

Рассмотрен характер загрязнений аппаратов, оборудования и посуды на предприятиях молочной пром-сти и требования к моющим средствам. Описаны свойства неорганич. и органич. детергентов с указанием применимости их для мойки поверхностей из нержавеющей стали, алюминия или стекла. А. Годель

25332. Разработка основ для дальнейших работ по строительству, механизации и автоматизации производственных линий в молочной промышленности. Кнез, Кратохвил, Ведлих (Zpracování podkladů pro vývojové pzace ve výstavbě, mechanisaci a automatisaci výrobnich linek v mlékařském průmyslu. Kněz Václav, Kratochvíl Lubomír, Vedlich Miroslav), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 9, 392—403 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Обзор достижений в области технологии, механизации и автоматизации молочной пром-сти других стран. На основании работ отечественных н.-и. ин-тов разработаны проекты механизированных линий. Приведены 3 варианта механизированных линий для произ-ва масла. Первый вариант представляет современное оборудование; во втором варианте предусматривается применение новых типов машин, напр. турбопастеризатора, автоматич. танка для созревания сливок, формовочной и упаковочной машины. В третьем варианте представлен аппарат для непрерывного произ-ва масла собственной конструкции. Дана экономич. оценка производственных линий, указаны загрузка и использование машин во времени. А. Прогорович

25333. Развитие мясной промышленности в Югославии. Тир (Die Entwicklung jugoslawischer Schlachthöfe und Fleischwarenfabriken. Thier Heinz), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 6, 322 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

25334. Холодильное хранение птицы. Фаянсов (La conservation de la volaille par le froid. Fayansoff G.), Rev. prat. froid, 1954, **10**, № 12, 41—44 (франц.) Начало см. РЖХим, 1956, 73589.

25335. Об определении способности мяса к набуханию. Дроздов Н. С., Янушкин Н. П., Тр. Моск. технол. ин-та мясной и молочной пром-сти, 1955, № 4, 49—54

Весовой способ определения способности мяса к набуханию недостаточно точен для размороженного мяса: он дает погрешность до 10—15%. Изучен и проверен метод, основанный на измерении объема мяса до и после набухания или измерения объема поглощенной (или отданной) воды. Использован прибор Дроздова С. С. и Балабанова Л. П. с внесением в него отдель-

ных конструктивных изменений, увеличивших точность его измерений до 0,2—0,3% (при навеске мышечной ткани 2,5—3 *г*). Результаты объемного метода полностью совпадают с результатами других методов по исследованию изменений свойств мышцы при замораживании — размораживании. Л. Шапиро

25336. **Исследование консистенции говядины. III. Размеры образцов для испытания резанием; консистенция разных частей полуперепончатого и приводящего мускулов. Пол, Брацлер** (Studies on tenderness of beef. III. Size of shear cores: end to end variation in the semimembranosus and adductor. Paul Pauline, Bratzler L. J.), Food Res., 1955, **20**, № 6, 635—638 (англ.)

Полуперепончатые и приводящие мускулы бедра хранили 6, 8 и 9 дней при 5—7°, затем нарезали кусками толщиной 25 *мм* и жарили в расплавленном жире при 147° до достижения 63° внутри куска. Определение консистенции (К) на приборе Уорнера — Брацлера проводили на образцах мяса диам. 25,4 и 12,7 *мм*. Установлено, что определение усилия резания дает равноценные результаты для образцов разного диаметра. Время тепловой обработки неодинаково для мускулов из разных туш и сокращалось с увеличением срока хранения мяса. Для приводящего мускула потери выше, чем для полуперепончатого, но все части приводящего имели одинаково нежную К. Для полуперепончатого мускула отмечены изменения К в зависимости от ряда факторов: мясо хорошей упитанности было наиболее нежным между 6 и 9-м днями хранения; мясо более высоких кондиций после 8 дней хранения было жестче, чем после 6 дней; в пределах одного мускула наиболее нежную К имели первые два куска из передней половины, наименее нежную — последние два из задней половины. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 17727 Г. Любовский

25337. **Влияние хранения мяса при низких температурах на его свойства при размораживании. Янушкин Н. П.**, Тр. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, вып. 6, 19—23; Мясная индустрия СССР, 1956, № 5, 53—55

Исследовалось влияние состояния мяса перед замораживанием на свойства размороженных мускулов после 6-месячного их хранения при низких т-рах. Подтвердились установленные ранее выводы о существовании зависимости изменений свойств размороженной мышцы от продолжительности автолиза, предшествующего замораживанию. Мясо, замороженное через 24 часа после убоя животного, теряет больше мясного сока и имеет меньшую влагопоглотительную способность, чем пробы, замороженные через 1,5—2 часа после убоя. После 6-месячного хранения мороженого мяса при —20° потери мясного сока при размораживании примерно вдвое выше, чем до хранения; несколько выше потери мясного сока при центрифугировании размороженных мускулов; потери при варке размороженного мяса практически не изменились и после хранения мороженого мяса. Набухание (водопоглощаемость) в буферном р-ре при pH 2,8 мышцы, размороженной после 6 месяцев хранения, выше, чем мышцы, размороженной сразу после замораживания, набухание размороженной мышцы после 6 месяцев хранения ниже, чем мороженого мяса до хранения. См. также РЖХим, 1954, 50892; 1955, 41992; 1957, 21470.

А. Емельянов

25338. **Влияние температуры замораживания на свойства размороженного мяса. Дроздов Н., Янушкин Н.** (Wpływ temperatury zamrażania na własności rozmrożonego mięsa. Drozdow N., Januszkin N.), Gospod. mięsna, 1955, **7**, № 3, 20—22; 1954, № 6 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 21470

25339. **Влияние скорости замораживания на качество свинины. Внешний вид, вкусовые качества и содержание витаминов. Ли, Брукс, Пирсон, Миллер, Уондерсток** (Effect of rate of freezing on pork quality. Appearance, palatability, and vitamin content. Lee Frank A., Brooks Robert F., Pearson A. M., Miller John I., Wanderstock J. J.), J. Amer. Diet. Assoc., 1954, **30**, № 4, 351—354 (англ.)

Изучено качество свиных отбивных котлет после замораживания: при —46° в течение 1,5 час. и в домашнем холодильнике при —18° в течение 5,5 час. и 19 час. Скорость замораживания не влияла на вкус, запах, цвет, строение, сочность и вид свинины и на содержание витаминов B. При чрезмерно медленном замораживании в мясе могут наступить нежелательные изменения в результате деятельности микроорганизмов. Не рекомендуется продукт длительно хранить до замораживания или замораживать в домашних холодильниках мясо крупных животных. Библ. 21 назв. З. Бочарова

25340. **Сравнительное изучение способов варки и жарения мяса. Греф** (Koch- und Bratversuche mit Fleisch zu Beurteilungs- und Vergleichszwecken. Gräf Max), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 10, 603—604 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приводится описание и фотоснимки кастрюль из литого полированного алюминия, предназначенных для термич. обработки мяса под давлением. Эти кастрюли, разделенные перегородками на две или четыре части, оказались очень удобными для проведения опытов варки и жарения различных образцов мяса в одинаковых условиях. А. Емельянов

25341. **Исследование цвета соленого мяса. IV. Образование нитрита в процессе посола и его влияние на цвет мясопродуктов. V. Цвет пигмента гема в процессе посола. VI. Механизм образования метгемоглобина. VII. Восстановительная система в мышцах домашних животных. Хасимото, Ясуи** (Cured meat の肉色に關する研究. IV. NO_2 の形成と製品の色調について. V. Curing 操作を通じて得られる haem 色素の色調について. VI. Methaemoglobin 生成メカニズム. VII.筋肉中の還元系について.橋本吉雄,安井勉). 日本畜産學會報, Нихон тикусан гаккайхо, Japan J. Zootechn. Sci., 1955, **26**, № 3, 129—132; 133—137; № 4, 203—209; № 4, 211—213 (япон.; рез. англ.)

IV. Изучен процесс образования нитрита из нитрата в процессе посола и изменения цвета мясопродуктов в зависимости от применения нитрита и нитрата в отдельности и в комбинации. При нормальной т-ре посола наблюдалось постепенное накопление нитрита. При определенной конц-ии нитрита завершалась фиксация цвета продукта. Интенсивность цвета была идентичной в присутствии нитрата и нитрита.

V. В различных условиях изучены изменения цвета гема, содержащегося в мышцах и крови домашних животных. В процессе посола наблюдались три стойких цвета. Приведены спектральные кривые поглощения соответствующих пигментов. Из них первый ярко-красный, по-видимому, оксигемоглобин или оксимиоглобин, так как он показывает характерную полосу поглощения при ~540 *мμ* и может быть получен из свежего мяса и крови. Кривая поглощения второго при 540 *мμ* несколько выравнена; он может быть получен из соленых мясопродуктов и, по-видимому, представляет азоксимиоглобин. Третий — коричневый, с характерной полосой поглощения при 630 *м* по-видимому, метгемоглобин или метмиоглобин, имеющие одну и ту же простетич. группу, содержащую Fe. При обработке мяса нитритом или крови нитратом и нитритом, в конечном счете, образуются метгемоглобин и метмиоглобин.

VI. Исследовано влияние нитрита на гем. В нормальных условиях нитрит вызывает быстрое окисление оксигемоглобина, который превращается в коричневый метгемоглобин. При этой р-ции отношение гемоглобина (выраженного в кол-ве Fe) к нитриту 10 : 2. Низкое значение pH (~5,2) не изменяет этого отношения, однако ускоряет окисление.

VII. На основании проведенных исследований, предположено существование, кроме общеизвестной, еще одной восстановительной системы, которая изучена по восстановлению метиленового синего. Не найдено ожидаемого восстановления в экстрактах, полученных из мышц, но установлено, что суспензии тканей мышц (не содержащих O_2) обладают значительной восстановительной способностью. Г. Новоселова

25342. **Указания по приготовлению соленых и копченых продуктов из мяса. Фюрер** (Anweisungen zur Herstellung von Pökelwaren. Führer), Fleischermeister, 1956, **10,** № 7, 20—21, № 8, 18—21 (нем.)

25343. **Химико-физические процессы при изготовлении вареной колбасы. Коттер, Прендль** (Chemisch-physikalische Vorgänge bei der Brühwurstfabrikation. Kotter L., Prändl O.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7,** № 19—20, 219—221 (нем.)

Рассмотрены различия сырокопченой, полукопченой и вареной колбас и хим.-физ. изменения фарша последней в процессе ее произ-ва. Показано, что коагуляция актомиозина имеет особо важное значение для качества вареных колбас. Библ. 47 назв. А. Е.

25344. **Применение поляризационной микроскопии при гистологическом исследовании колбас. Зинелль** (Polarisationsmikroskopische Untersuchungen in der Wursthistologie. Sinell Hans J.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7,** № 13—14, 155—158 (нем.)

Распознавание с помощью поляризационной микроскопии различных компонентов мясного фарша затруднено вследствие разрушения клеточной структуры тканей при измельчении мяса. Это особенно заметно на паренхиматозной ткани; структура опорных белков (коллагена) устойчивее. Применение р-ции Эбнера позволяет определять волокна соединительной ткани в сильно измельченном состоянии даже после их нагревания. Без термич. обработки возможно быстрое определение содержания коллагена. Приводятся характерные признаки мяса черепахи и животных жиров при микроскопич. исследовании в поляризованном свете. А. Емельянов

25345. **Рост производства искусственных оболочек для колбас в Федеративной Республике Германии. Фрейбе** (Der Siegeszug des Kunstdarmes. Freybe C.), Vieh- und Fleischwirtsch., 1956, № 9, 203—206 (нем.)

25346. **Описание механизированного колбасного завода CABY (Франция). Муше, Муше** (La RTIA chez CABY. Mouchet Madeleine, Mouchet Robert), Rev. techn. ind. aliment., 1956, **3,** № 32, 27—39 (франц.)

25347. **О нормировании содержания воды в колбасных консервах. Брюан, Буке** (La teneur en eau des pâtés en boîtes et commentaires de jurisprudences. Bruand Pierre, Bouquet Luys), Rev. techn. ind. aliment., 1956, **3,** № 31, 89—93, 95 (франц.)

Обсуждается вопрос о допустимом кол-ве воды в колбасных консервах. Приведены сравнительные данные расчета добавленной воды 2 способами: 1) по раскладке продуктов и их хим. составу, 2) по коэфф. для белковых в-в мяса. А. Емельянов

25348. **Мясные консервы, содержащие крахмал. Бенк** (Stärkehaltige Fleischdauerwaren. Benk E.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, **52,** № 10, 263—265 (нем.)

Обсуждается вопрос о датских и югославских консервах «Мясо для завтрака» и «Свиной и говяжий рулет», в состав которых входит картофельный или пшеничный крахмал в кол-ве 3,6—10,1%. А. Е.

25349. **О применимости пробы с KCN при диагностике салмонелл в бактериологическом анализе мяса. Зейдель** (Untersuchungen uber die Brauchbarkeit des KCN-Testes zur Verbesserung der Diagnostik der Salmonellen bei der bakteriologischen Fleischuntersuchung. Seidel G.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7,** № 19—20, 218—219 (нем.)

Установлена возможность применения сред, содержащих KCN, для дифференциальной диагностики салмонелл. Испытаны среды Мелера, Бутьо и предложенная автором (пептон Витте 10 *г*, NaCl 5 *г*, KH_2PO_4 0,225 *г*, $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ 5,64 *г*, дистилл. вода 1 *л*), к которым добавляли 5 *мл* 0,5%-ного р-ра KCN. В отличие от штаммов *Proteus* и, так называемых, промежуточных штаммов (большей частью из группы *Ballerup-Bethesda*), проверенные 300 штаммов салмонелл не дали роста в этих условиях после 4-дневной термостатной выдержки при 37°. Эта проба рекомендуется для улучшения диагностики салмонелл в анализе мяса. А. Емельянов

25350. **Об отравлении говядиной, зараженной салмонеллами. Бишофф** (Über eine in Hamburg durch Salmonella typhi murium hervorgerufene Lebensmittelvergiftung durch Rindfleisch aus einem Notschlachtungsbetrieb. Bischoff J.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7,** № 19—20, 217—218 (нем.)

Описан случай отравления больных и медицинского персонала одной из больниц Гамбурга бифштексом из рубленого мяса, который оказался зараженным салмонеллами (типа *typhi murium*). В заключении указано, что причиной отравления являлось не только указанная инфекция, но и недопустимо длительное хранение фарша, во время которого кол-во салмонелл значительно увеличилось. А. Емельянов

25351. **Сравнительная оценка качества куриных яиц, консервированных различными способами. Раух** (Vergleichende Untersuchungen zur Qualitätsbeurteilung verschieden konservierter Hühnereier. Rauch Walter), Arch. Geflügelkunde, 1956, **20,** № 9, 371—382 (нем.; рез. англ.)

Изменение качества куриных яиц, термостабилизированных в течение 2 мин. в минер. масле при 75° или в воде при 62°, сравнивали после хранения при 21° до 12 недель с качеством необработанных яиц и яиц, покрытых спец. пастой из этой же партии и хранившихся в аналогичных условиях. Качество определяли через 3, 6 и 9 недель органолептически, измерением потери в весе, величины и диаметра воздушной камеры, белкового и желткового индексов, показателя преломления и взбиваемости белка. Нагревание в масле в течение 2 мин. при 75° признано по своим результатам лучшим из испытанных способов обработки яиц. А. Емельянов

25352. **Изучение насыщенности и консервирующего действия известкового раствора для хранения яиц. Мусил, Немцова, Орел** (Studie o nasycenosti a konservační účinnosti vápenného roztoku pro konservaci vajec. Musil František, Němcová Dagmar, Orel Vítězslav), Pol'nohospodárstvo, 1956, **3,** № 1, 81—99 (чеш.; рез. русс., нем., англ.)

Опытами хранения яиц в бетонных бассейнах в известковом р-ре с избытком и без избытка извести установлено, что понижение насыщенности наблюдается в большей мере и по всей глубине бассейна в чистом известковом р-ре, чем в р-ре с избытком извести. На понижение насыщенности р-ра влияет высота его над верхним слоем яиц. Уровень р-ра должен быть на 10—15 *см* выше яиц. Прибавление к р-ру извести NaCl в производственных условиях снижает насыщенность

р-ра. Для хранения яиц в бассейнах при 8—12° и при условии контроля насыщенности р-ра можно применять чистый р-р извести. При более высокой т-ре рекомендуется готовить р-р для известкования яиц из расчета 5 *кг* CaO на 1 $м^3$ р-ра. А. Прогорович

25353. **Вопросы порчи свежих рыбопродуктов. Кастелл** (Spoilage problems in fresh fish production. Castell C. H.), Canad. Fisherman, 1954, **41**, № 6, 28—29, 31; № 7, 14—17, 29; № 8, 25—26 (англ.)

Изучены причины порчи рыбы в процессе переработки на филе, транспортирования и хранения, а также пути увеличения возможного срока хранения филе. Г. Н.

25354. **Санитарные условия на борту траулера в целях сохранения рыбы в свежем состоянии. Штраусс** (Die Hygiene an Bord der Fischdampfer zur Frischerhaltung der Fische. Strauß), Lebensmitteltierarzt, 1954, **5**, № 4, 44—45 (нем.)

Рассмотрены санитарно-гигиенич. требования, которые необходимо соблюдать в связи с посмертными биохим. и микробиологич. процессами в рыбе и зависимость этих процессов от т-ры и pH. З. Бочарова

25355. **Применение холода при хранении рыбы. Керуа** (Emploi du froid dans la distribution du poisson. Queyroy M.), Rev. gén. froid., 1954, **31**, № 11, 1147—1150 (франц.)

Рекомендуется перевозка рыбы в изотермич. вагонах, хранение и реализация свежей и охлажденной рыбы при 2—4°, а мороженой при —18° и ниже. Рыба имеет одинаковое качество после хранения в течение 80 дней при —18° и в течение 240 дней при —30°. В связи с этим в США с 1939 г. емкость холодильных камер с т-рами ~0° сократилась на 25%, с т-рой —18° почти не изменилась, с т-рами ниже —20° увеличилась на 150%. З. Бочарова

25356. **Применение холода в рыбной промышленности. Бёльцле** (Die aktive Kühlung in der Fischwirtschaft. Bölzle Rudolf), Fischwirtschaft, 1956, **8**, № 8, 219—222 (нем.)

Кратко изложены способы сохранения качества свежей рыбы активным применением охлаждения и замораживания: изготовление льда для охлаждения свежевыловленной рыбы на траулерах, хранение на холодильниках замороженной рыбы, филе и рыбопродуктов, транспортировка замороженной или охлажд. рыбы, хранение в торговой сети (охлаждаемые прилавки, шкафы). А. Емельянов

25357. **Отчет Лаборатории консервной промышленности о работе за 1954 год. Матиесен** (Beretning fra Hermetikkindustriens Laboratorium 1954. Mathiesen Erling), Tidsskr. hermetikind., 1956, **42**, № 2, 68—70, 73—79 (норв.)

Отчет на сессии Объединения фабрикантов консервной пром-сти Норвегии. При изготовлении консервов из мороженой салаки установлена некоторая сухость продукта. Для перевозки кильки-сырца рационально применение льда, содержащего 5 γ/г ауреомицина. Опыты по хим. осветлению мяса тунца не дали результата. Продолжается изучение применения рафинированного и дезодорированного соевого масла и других жиров. Изучается влияние добавления в рыбный фарш казеина. Проведены работы по созданию новых и улучшенных консервированных продуктов (рыбные котлеты, тресковая печень, филе из сельди с различными соусами). Разрабатываются стандарты на штампованные цельнометаллич. банки. Продолжаются систематич. исследования лаков для покрытия жести и изыскание новых материалов и способов изготовления консервной тары. Л. Кондратьева

25358. **Проварка и подсушка салаки инфракрасными лучами. Сахарова Н. Н.**, Рыб. х-во, 1956, № 9, 84—87

Для установления оптимального режима проварки и сушки салаки для произ-ва консервов «шпроты в масле» исследован прерывистый метод облучения лампами ИК-накаливания. Установлено, что облучение рыбы должно быть двусторонним с использованием отраженных лучей. Периодич. облучение с активными периодами 3 сек. и перерывами 7 сек. обеспечивает лучшие условия для удаления влаги. Для проварки может быть применено непрерывное облучение на расстоянии 15 *см*. Облучение ИК-лучами позволяет сократить длительность проварки и подсушки салаки, в сравнении с обычным способом ее обработки в камерных печах, в 2—3 раза. Дана схема опытной одноламповой установки. Приведены графики изменения т-ры в теле рыбы при одностороннем, двустороннем, непрерывном и периодич. облучении. Показана таблица эффективности облучения без экрана и отражателя, с экраном без отражателя, с экраном и отражателем. В. Долговский

25359. **Исследование возможности изготовления соленого рыбного паштета (бэгун) из сушеных анчоусов** (*Stolephorus indicus*). **Мартин, Сулит** (Studies on the preparation of salted fish paste (bagoong) from dried dilis (*Stolephorus indicus*). Martin Claro, Sulit Jose I.), Philippine J. Fish., 1956, **3**, № 1, 39—45 (англ.)

Изучена возможность использования сушеных анчоусов (*Stolephorus indicus*) для изготовления рыбных паштетов и соусов, с применением манильской соли со значительным содержанием солей Ca и Mg. Сушеные анчоусы отмачивали в воде (1 : 2, 1 : 3 и 1 : 4), через 24 часа добавляли соль и ферментировали смесь при 37—45°. Для набухания сушеной рыбы на 1 вес. ч. ее требуется 3 вес. ч. воды, при этом значительно снижается неприятный специфич. запах, присущий сушеной рыбе; при каждом отмачивании по истечении 24 час. надо добавлять 1 вес. ч. соли на 4 вес. ч. рыбы и ферментировать эту смесь при 37—45°; изготовление паштета из соленой рыбы включает процесс ферментации, при которой протеолитич. ферменты разлагают белки рыбы в растворимые аминокислоты, что определяет запах и вкус готового продукта. Л. Кондратьева

25360. **Содержание летучих редуцирующих веществ и летучих соединений азота в связи с порчей рыбных консервов. Фарбер, Ферро** (Volatile reducing substances (VRS) and volatile nitrogen compounds in relation to spoilage in canned fish. Farber Lionel, Ferro Michael), Food Technol., 1956, **10**, № 7, 303—304 (англ.)

Проверена пригодность метода суждения о доброкачественности рыбных консервов на основании определения содержания летучих азотистых соединений. Опыты проводили со следующими рыбными консервами: анчоусы в томатном соусе, сельди атлантические и калифорнийские, макрели в собственном соку и в томатном соусе, тунец. Консервы подвергали органолептич. оценке и определяли содержание в консервах общего летучего азота, триметиламина и летучих редуцирующих в-в. Показано, что содержание триметиламина довольно постоянно для каждого вида консервов, но не зависит от их доброкачественности и так же, как содержание общего летучего азота, не может служить показателем свежести консервов. Среднее содержание летучих редуцирующих в-в меняется в зависимости от вида консервов, резко увеличивается при понижении доброкачественности и может служить критерием для суждения о степени их свежести. Т. Сабурова

25361. **Об определении гексаметилентетрамина в рыбных продуктах. Бёгер** (Über einen Nachweis von Hexamethylentetramin in Fischzubereitungen. Böger

G.), Pharmaz. Zentralhalle, 1956, **95**, № 2, 61—63 (нем.)

Описан быстрый способ определения формалина и гексаметилтетрамина, не требующий большого числа реактивов. К 50 *г* исследуемого продукта в 500 *мл* колбе добавляют 200 *мл* воды, 5 *мл* конц. H_2SO_4 и немного порошка пемзы и отгоняют 50 *мл*, в случае необходимости дистиллат фильтруют. 10 *мл* дистиллата помещают в пробирку диам. 2,5 *см*, смешивают с 1 *мл* конц. H_2SO_4 и 5 *мл* реактива (250 *мг* фуксина растворяют в 175 *мл* воды, добавляют 6,25 *г* Na_2SO_3, растворенного в миним. кол-ве воды и 3,5 *мл* 38%-ной HCl и доводят объем до 250 *мл*). В присутствии гексаметилентетрамина или формалина появляется сине-лиловая окраска в течение 20 мин. Способ рекомендован для широкого применения. Л. Кондратьева

25362. Значение специй и приправ для качества рыбных продуктов. Биглер (Zutaten bestimmen die Qualität der Fischwaren-Erzeugnisse. Biegler Peter), Fischwirtschaft, 1956, **8**, № 5—6, 105—106 (нем.)

Изложены требования к соли, уксусу, жирам, сахару, желатине, применяемым в произ-ве рыбных продуктов. Л. Кондратьева

25363. Предприятие по обработке кофе.— (Coffee processing plant.—), Overseas Engr, 1955, **28**, № 329, 350—351 (англ.)

Описывается технологич. процесс и оборудование предприятия по обработке кофе (К) на Ямайке. Плоды К погружают в проточную воду в 2 больших чана, вмещающих ~ 60 *т*. Затем направляют в дисковую машину, где удаляют кожистые оболочки. После мойки и удаления остатков пульпы в спец. машине путем слабого трения и смывания водой под давлением К поступает в чаны, где с него стекает вода, и затем перевозится на центральную станцию обработки. Здесь зерна К рассыпают на площадках слоем в 2,5—5 *см* и после однодневной солнечной сушки с помощью элеватора и конвейеров подают в механич. барабанные сушилки. Барабаны сушилок вращаются со скоростью 2 об/мин. Через зерна проходит нагретый до 75° воздух. Сушка продолжается 24 часа. Затем зерна конвейером подают в бункеры на 24 часа для равномерного распределения влаги в К, далее транспортируют в машины для отделения оболочки, шелушения и полирования. Дальнейшая очистка и сортировка К идет в пневматич. сепараторах, где отделяются остатки оболочки, более легкие и дефектные зерна. Окончательная сортировка зерен производится на конвейере вручную. Приводятся планы расположения и фотографии оборудования. М. Антокольская

25364. Паропроницаемость табачного листа. Алексеев Н. Н., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 8, 81—83

Вырезанной из табачного листа (Трапезонд 1867 и Трапезонд IV А различной сушки) пластинкой (32 × 35 *мм*) плотно прикрывали резервуар, заполненный дистилл. водой или $CaCl_2$. Резервуар помещали в эксикатор над H_2SO_4, а эксикатор — в термостат. Кол-во прошедшего сквозь лист пара учитывали по изменению веса в *г/м² · час*. Одновременно определяли паропроницаемость табака, лишенного смол и восков (экстрагированием бензолом). Табаки солнцевой и подвальной сушки, потерявшие больше сухого веса при томлении, обладают повышенной паропроницаемостью. Значительно выше паропроницаемость табака высокотемпературной сушки вследствие денатурации смол и восков, препятствующих прохождению пара сквозь лист. В результате экстрагирования бензолом паропроницаемость возрастает в 2—3 раза. Г. Диккер

25365. Термические коэффициенты листового табака. Стрельников Г. В., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 8, 95—100

Приведены результаты определения термич. коэфф. табака Трапезонд 3 с. А. скоростным методом охлаждения неограниченного цилиндра в неограниченной среде — исследуемом табаке (метод зонда). При этом были исследованы теплопроводность в зависимости от т-ры (от 20 до 80°), влажности (от 0 до 22,9%) и об. веса табака (от 100 до 550 *кг/м³*), а также зависимость уд. теплоемкости и коэфф. температуропроводности от т-ры. Установлено, что значения термич. коэфф. λ и a при направлении теплового потока вдоль пластинки листа (для принятых значений, т-ры влажности и об. веса) в среднем на 20% выше, чем в условиях направления теплового потока нормально к пластинке листа. Г. Диккер

25366. К вопросу определения термических коэффициентов листового табака. Стрельников Г. В., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 8, 85—94

Дан анализ различных методов определения термич. коэфф. табака: теплопроводности, температуропроводности, уд. теплоемкости. Описаны метод и установка для определения термич. коэфф. методом охлаждения неограниченного металлич. цилиндра (зонда) в неограниченной среде (исследуемом табаке), в сравнении с методом регулярного режима (с плоским бикалориметром). Проверка зондового метода и эксперим. установки на материалах с известными термич. коэфф. (торфоплиты и древесные опилки) дала хорошую сходимость результатов определений с данными, приводимыми в литературе. Опыты по определению коэфф. теплопроводности табака этим методом дали достаточно хорошо совпадающие результаты. Зондовый метод рекомендуется для исследования листового табака. Г. Диккер

25367. Сравнительное химическое изучение табака Вирджиния трубоогневой и теневой сушки. Састри (A comparative chemical study of flue-curing and shade-curing of Virginia tobacco. Sastry A. S.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **B43**, № 2, 110-120 (англ.)

Листья табака типа Вирджиния сорта «Гаррисон Спесиаль» второй ломки нормальной зрелости подвергали трубоогневой (ТО) и теневой сушке. Пробы отбирали через 40, 55 и 123 часа, что соответствует концу томления, фиксации цвета и сушки табака при ТО методе. Т-ра в ТО сушилке в течение первых 40 час. поддерживалась ~35°, в дальнейшем непрерывно повышалась и в конце сушки достигала 68°. Т-ра воздуха при теневой сушке (в течение 123 час.) колебалась и не превышала 30°. Относительная влажность воздуха в течение первых 40 час. была выше при ТО сушке. Благодаря более высокой т-ре хим. р-ции в табаке при ТО сушке проходили быстрее, чем при теневой; листья полностью пожелтели к концу 40 час. при ТО сушке, и только на 75% пожелтели к концу 123 час. при теневой сушке. В табаке ТО сушки ускорялись процессы гидролиза крахмала, накопления сахара и потери сухого в-ва в сравнении с табаком теневой сушки. Содержание азотистых в-в значительно снижалось при теневой сушке и незначительно при ТО. Г. Диккер

25368. Изменение активности полифенолоксидазы табака в зависимости от способов сушки. Асмаев П. Г., Загоруйко М. Г., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 8, 31—35

Изучение активности полифенолоксидазы табака и емкости к поглощению кислорода показало существенное влияние на них способов сушки (трубоогневой, солнечной, теневой и подвальной). Наибольшее снижение активности полифенолоксидазы происходит при солнечной сушке (разрушение фермента под влиянием прямого солнечного света) и при подвальной сушке (за счет окислительного инактивирования и накопления в табаке продуктов окисления). Сушка табака при

высоких т-рах в подавляющем большинстве случаев приводит к инактивизации фермента либо значительному его разрушению и делает такие табаки мало пригодными для ферментации. Г. Диккер

25369. **Метод определения содержания никотина в табаке. Кобатакэ** (たばこのニコチン測定法. 小島式朗), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 6, 364—369 (япон.)

Описан хим. состав табака. Рассмотрены методы определения содержания алкалоидов. Рекомендуются три метода определения никотина: с применением кремневольфрамовой к-ты, с применением пикриновой к-ты и спектрометрический. Изложен ход определения содержания никотина этими методами. Ким Су Ен

25370. **Запах соевого соуса. Кобата** (醤油の香氣. 小幡彌太郎), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1956, **51**, № 1, 43—37 (япон.)

Обзор работ по изучению летучих в-в, обусловливающих запах соевого соуса. Библ. 39 назв. Ким Су Ен

25371. **Искусственный рис, как сырье для приготовления соевого соуса мисо. Инамори** (味噌用原料としてみた合成米. 人造米. 稲森堅次郎), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1955, **50**, № 10, 8—11 (япон.)

Искусственно рис изготовляют из пшеничной муки (70%), картофельного крахмала (10%) и отходов натурального риса, получаемых при произ-ве сакэ. Искусственный рис для произ-ва мисо по составу не отличается от натурального риса, а набухает быстрее, чем натуральный. Отрицательное свойство искусственного риса для мисо — его клейстеризация зависит от степени твердости риса и уменьшается с повышением твердости. При произ-ве мисо искусственный рис выдерживают в воде 5 мин. и варят 30—45 мин. Ким Су Ен

25372. **О пищевых отравлениях при употреблении майонеза, изготовленного с применением сырых утиных яиц. Штиц** (Aus rohen Enteneiern hergestellte Mayonnaise als Ursache einer Lebensmittelvergiftung. Stitz), Arch. Lebensmittelhyg., 1955, **6**, № 23—24, 265—268 (нем.)

Описаны случаи пищевых отравлений, вызванные употреблением салатов, заправленных майонезом, изготовленным с добавлением сырых утиных яиц. Подтверждено, что причиной отравлений являются бактерии из группы салмонелл (*S. enteritidis Gärtner, S. typhi murium*), которыми заражены скорлупа и содержимое утиных яиц. В. Гурни

25373. **Факторы, влияющие на образование комков и на прогоркание молотого красного перца. Грбек** (Činitelé uplatňujici se při hrudkovatěni a žluknuti mleté papriky. Hrbek Josef), Průmysl. potravin, 1956, **7**, № 8, 342—349 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Проводились опыты по установлению причин, вызывающих образование комков и прогоркание при хранении молотого красного перца. Описаны методики определений комкования перца и его прогоркание. Зависимость степени комкования от т-ры хранения, давления и влажности при различных параметрах показана на диаграммах и в таблицах. Явления прогоркания исследовались в зависимости от т-ры и условий освещенности. Степень прогоркания определялась кислотным числом в эфирной вытяжке перца. Установлено, что на степень образования комков влияют повышение т-ры хранения, давления, содержания сахара и влажности продукта. В молотом перце происходят микробиологич. процессы, также вызывающие комкообразование. Все эти факторы влияют и на увеличение степени прогоркания, к которым еще добавляется и влияние УФ-облучения. Приведена таблица анализов 29 образцов различных сортов красного перца на содержание в них влаги, золы, витамина С, редуцирующего сахара и капсантина. Н. Баканов

25374. **Выделение и распознавание пищевых красителей методом хроматографии на бумаге. Мюллер, Тейфель** (Papierchromatographische Trennung und Erkennung der in der Deutschen Demokratischen Republik zugelassenen Lebensmittelfarben. Müller K., Täufel K.), Ernährungsforschung, 1956, **1**, № 2, 354—361 (нем.)

Описано выделение и идентификация 16 красителей, разрешенных в ГДР для применения в пищевой пром-сти (2 желтых, 3 оранжевых, 7 красных, 1 зеленого, 1 синего и 2 черных) методом восходящей хроматографии на бумаге. Приведены значения R_f и S_f а также данные для распознавания отдельных красителей по цвету. А. Емельянов

25375. **Сорбиновая кислота как фунгистатическое средство для пищевых продуктов. IX. Физико-химические обоснования применения сорбиновой кислоты для предохранения пищевых продуктов. Гудинг, Мельник, Лоренс. X. Спектрофотометрическое определение сорбиновой кислоты в пищевых продуктах. Лакман, Мельник** (Sorbic acid as a fungistatic agent for foods. IX. Physico-chemical considerations in using sorbic acid to protect foods. Gooding Chester M., Melnick Daniel, Lawrence Robert L., Luckmann Frederick H. X. Spectrophotometric determination of sorbic acid in foods in general. Luckmann Frederick H., Melnick Daniel), Food Res., 1955, **20**, № 6, 639—648, 649—654 (англ.)

IX. Изучены физ.-хим. свойства сорбиновой к-ты (I). Продажная **I** содержит 100,0±0,5% чистой **I**, тяжелых металлов < 10 γ/*г*; после высушивания в течение 4 час. при 50° в вакууме 20 *мм* рт. ст. имеет т. пл. 134,5°. При 23° в 100 *г* 95,0%-ного спирта растворяется 14,5 *г* **I**, в 100 *г* 99,8%-ной CH_3COOH 12,3 *г*, в 100 *г* фосфатного буфера с pH 5,9 растворяется 1,02 *г* **I**. **I** занимает промежуточное положение между преимущественно водорастворимой пропионовой к-той и преимущественно растворимой в жирах бензойной к-той. Отношение растворимости сорбиновой к-ты в жире к растворимости в воде при 23° составляет 3,0. Присутствие сахаров и солей (но не к-т) повышает это отношение. **I** легко возгоняется при повышенных т-рах, что важно для усиления ее фунгистатич. действия в случае предохранения продуктов с неравной поверхностью.

X. Спектрофотометрич. метод определения **I** в сыре применен для определения **I** в разнообразных пищевых продуктах. Вычисление содержания **I** проводилось на основании показаний при максимуме поглощения, фактора разбавления и коэфф. экстинкции 1%-ного р-ра в слое 1 *см*, равного 2200 для чистой **I** при максимуме поглощения. Для внесения поправок проводили контрольные анализы тех же продуктов, не содержащих **I**. При pH дистиллата, подлежащего спектрофотометрированию, > 6,0 его подкисляли H_2SO_4 до pH 4,5. Приведены результаты определения **I** в 30 видах пищевых продуктов, обработанных **I** в кол-ве 0,02%—0,220%. Спектрофотометрически обнаруживали 87,2—116,4% введенной в продукт **I**. Приведены кривые поглощения, полученные для различных продуктов. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 17714

Г. Новоселова

25376. **Упаковка продуктов из хлебных злаков. Гранди** (Packaging of cereal products. Grundy Albert V.), Cereal Sci. Today, 1956, **1**, № 3, 97—99 (англ.)

Описание и фотоснимки упаковки и упаковочной машины. А. Емельянов

25377. Значение упаковки для сохранения качества замороженных продуктов. Клейн (Packaging is bulwark of frozen food quality. Klein Marian G.), Frosted Food Field, 1956, **23**, № 1, 25—26 (англ.)

Рассмотрена усушка пищевых продуктов при хранении в упаковке при низких т-рах и связанные с ней изменения цвета, вкуса, структуры продуктов, а также процессы окисления, протекающие при хранении, продуктов. Приведены данные усушки различных продуктов при хранении их в разной упаковке при т-ре 17,8° в течение 9 месяцев. Изложены требования к упаковке и подробно рассмотрены вопросы качества картона, применяемого для упаковки пищевых продуктов. Л. Карунина

25378. Пропитанные синтетическим веществом картонные стаканы для упаковки пищевых продуктов. Штиф (Kunststoffimprägnierte Becherpackungen aus Karton. Stief Joachim), Konserventechn. Inform., 1956, **7**, № 82, 2498—2499 (нем.)

Описан новый вид упаковки — картонный стакан, пропитанный смесью синтетич. полимеров, пригодный вследствие влагонепроницаемости, гигиеничности и других свойств для хранения масел, жиров, аромато-, кислото- и влагосодержащих продуктов: горчицы, горчицы с хреном, мармеладов, сладостей, желе, фруктовых соков, сиропов, пектина и других продуктов. За 6 недель хранения продукт в такой упаковке теряет ~ 0,65% веса. Л. Карунина

25379. Синтетические органические материалы в пищевой промышленности. Рейххерцер (Künstliche organische Werkstoffe in der Nahrungs- und Genußmittelindustrie. Reichherzer Richard), Werkstoffe und Korrosion, 1956, **7**, № 5, 254—255 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены данные лабор. испытаний устойчивости полиэтилена, полиизобутилена, полистирола, полиамидной пленки, органич. стекла, этилцеллюлозы, хлоркаучука, изомеризованного каучука и других синтетич. материалов к важнейшим продуктам пищевой пром-сти, в частности к 96%-ному спирту, 10%-ным органич. к-там, NaCl, р-рам глюкозы, маслам и жирам, эфирным маслам, молоку, винам, пиву, майонезу, горчице, плодовым сокам, 2%-ному р-ру мыла и др. В. Гурни

25380. Поверхностноактивные вещества в пищевой промышленности. Эйлуорд (Substances tensio-actives pour les industries alimentaires. Aylward Francis), Rev. ferment. et inds aliment., 1956, **11**, № 2, 75—83 (франц.)

Обзор теоретич. основ применения ряда поверхностноактивных в-в в качестве эмульгаторов в пищевой пром-сти. Библ. 11 назв. Г. Ошмян

25381. О съедобных насекомых. Андрие (S'ils avaint eu des conserves. Andrieu P.), Rev. conserve France et Union franc., 1956, **11**, № 5, 115—118 (франц.)

Обзор насекомых, употребляемых в пищу народами различных стран (пауки, тарантулы, стрекозы, термиты, саранча и др.). В. Павлова

25382 П. Стерилизация пищевых продуктов. Экелунд (Sterilization of foods. Ekelund Einar A.) [Kooperativa Forbundet Forening u. p. a.]. Канад. пат. 512753, 10.05.55

Патентуется способ стерилизации и устройство камеры (К) для стерилизации. Герметически закатанные банки с пищевым продуктом непрерывным потоком, путем качения (что обеспечивает перемешивание содержимого), продвигаются через К для стерилизации. В К подают нагретый до 120—170° неконденсирующийся газ, циркулирующий в ней со скоростью ⩾ 5 *м/сек* по замкнутому кругу. Пищевой продукт, проходя через К, стерилизуется при 80—150°. Банки с продуктом непрерывным потоком выходят из К. Поступление банок в К и выход их из К синхронизированы. Приведена схема стерилизационной К. Г. Новоселова

25383 П. Способ дополнительной ферментации какао-бобов. Тауберт (Verfahren zur Nachfermentierung von Kakaobohnen. Taubert Alfred). Пат. ФРГ 939664, 21.06.56

Для дополнительной ферментации какао-бобы вымачивают в проточной воде или сильно разб. р-рах к-т (⩽1%): муравьиной, уксусной или пропионовой в течение 1,5 час. до влажности 25% и затем подвергают тепловой обработке при 90—105° в течение 4—48 час. в герметически закрытом сосуде. При такой обработке какао-бобы ароматизируются и из них удаляются дурно пахнущие в-ва. М. Антокольская

25384 П. Способ производства желейных конфет. Болановский (Process for producing gelled confections. Bolanowski John P.) [National Cylinder Gas Co.]. Пат. США 2726960, 13.12.55

Патентуется способ произ-ва желейных конфет с содержанием влаги 15—25%. Массу, состоящую из углеводов, содержащую значительное кол-во крахмала и обладающую влажностью готовых конфет, нагревают до т-ры выше ее т-ры кипения при атмосферном давлении, затем выдерживают ее под давлением для предотвращения кипения в процессе нагревания в течение времени, достаточного для клейстеризации содержащегося в ней крахмала. Готовую конфетную массу быстро охлаждают до т-ры ниже ее т-ры кипения при атмосферном давлении и отливают в формы. А. Цыбульский

25385 П. Устройство для стерилизации жидкостей и жидких пищевых продуктов, в частности молока, и способ его эксплуатации. Гресли, Халлер (Einrichtung zum Entkeimen von Flüssigkeiten, flüssigen Lebensmitteln, insbesondere von Milch, und Verfahren zum Betrieb dieser Einrichtung. Gressly Kuno Etienne, Haller Pierre de) [Alpura A.-G.]. Пат. ФРГ 936662, 15.12.55

Стерилизуемые жидкости или жидкие пищевые продукты, в частности молоко, подают под давлением в канал, где их быстро нагревают до 140° горячим газом или водяным паром, подводя последние через спец. отверстия, расположенные в стенках канала. Быстрым снижением давления простерилизованные жидкости охлаждают. Почти плоские стенки канала расположены по возможности близко и параллельно друг другу, поэтому поперечное сечение его почти прямоугольной формы. Для подачи под давлением газа или водяного пара в широких стенках канала просверлены круглые отверстия. Они расположены группами перпендикулярно к оси канала и смещены относительно друг друга на противоположных параллельных стенках. Отверстия в узких стенках канала имеют вид щелей. В. Гурни

25386 П. Превращение лактозы в глюкозу и галактозу (в молочном продукте). Стимпсон (Conversion of lactose to glucose and galactose. Stimpson Edwin G.) [National Dairy Research Lab.]. Канад. пат. 517395, 11.10.55

Патентуется концентрированный молочный продукт и метод его получения. Метод заключается в пастеризации исходного продукта, сгущении его до содержания ⩾ 20% сухих в-в и в обработке ферментативным препаратом, гидролизирующим лактозу до глюкозы и галактозы. Этот препарат, получаемый из дрожжей, состоит из активной лактозы и неактивной зимазы. Процесс гидролиза проводят в условиях, благоприятных для превращения лактозы в глюкозу и галактозу и до тех пор, пока ⩾ 80% ее будет гидро-

лизовано; негидролизованная лактоза остается в продукте. Конечный продукт состоит из гидролизатов лактозы — глюкозы и галактозы и других не жировых составных частей натурального молока, которые равняются ~ 100% лактозы в исходном продукте.

Н. Баканов

25387 П. Способ и устройство для получения плесневого налета на сырокопченых колбасах. Маннель (Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung eines Schimmelbelages auf Rohwurst. Mannel Hans). Пат. ФРГ 929764, 4.07.55

Для получения на поверхности оболочки сырокопченых колбас налета полезной, белой, сухой плесени их выдерживают в камере при смене влажного и сухого воздуха. Подача и отход влажного и сухого воздуха осуществляются автоматически. Для включения и выключения регулирующего вентиля для подачи воздуха служат электрич. контактные часы. Линия циркуляции влажного воздуха оборудована гигростатом.

В. Гурни

25388 П. Синтетическое мясо. Бойер (Synthetic meat. Boyer Robert A.), Канад. пат. 512626, 10.05.55

Патентуется способ произ-ва синтетич. мяса, содержащего ориентированные белковые волокна естественного происхождения. Массу, состоящую из волокнистого белкового материала, вытягивают для ориентации молекул и обрабатывают пищевым связующим в-вом, полученным из зернопродуктов, или в-вом белкового происхождения. Полученный продукт погружают в расплавленный жир и формуют.

Г. Новоселова

25389 П. Способ приготовления заменителя яичного желтка. Линдевальд (Verfahren zur Herstellung eines Austauschstoffes für Hühnereigelb. Lindewald Torsten Wilhelm) [Svenska Mjölkprodukter Aktiebolag]. Пат. ФРГ 939906, 8.03.56

Сухой продукт, заменяющий яичный желток, приготовляют в основном из молочной сыворотки, к которой добавляют колл. в-ва, повышающие вязкость продукта (напр., полисахариды, соединения белков с углеводами, белковые в-ва), и кислотные в-ва (напр., кислую сыворотку, лимонную или винную к-ты) с тем, чтобы конечный продукт в водн. р-ре имел pH $\leqslant$ 5. При этом два из основных продуктов соединяют в жидком состоянии, а третий добавляют после сушки. Напр., 3300 *л* снятого молока сгущают до 820 *л*, гомогенизируют с 3,5 *кг* холестерина и 6,6 *кг* соевого лецитина и для снижения pH смешивают с 105 *л* кислой молочной сыворотки. Полученный продукт высушивают на вальцах. Порошок тщательно смешивают с 15 *кг* муки из семян сладких рожков. Для консервирования смеси к ней добавляют 1,320 *кг* бензойной к-ты или 1,650 *кг* бензоата натрия.

Е. Емельянов

24390 П. Продукт из зерен кофе. Уолдрон (Coffee bean product. Waldron J. B.). Австрал. пат. 200378, 19.01.56

Напиток изготовляют из зерен кофе, обжаренных при соответствующей т-ре и в нагретом состоянии пропитанных маслом, полученным из ядер ореха макадамия (известного как квинслендский орех).

В. Гурни

25391 П. Антиоксиданты. Холл (Antioxidant. Hall Lloyd A.) [The Criffith Lab. Inc.]. Канад. пат. 512740, 10.05.55

Патентуется способ произ-ва пищевой смеси, обладающей противоокислительными свойствами. В состав смеси входит жир, содержащий значительное кол-во воды. В качестве антиоксиданта смесь содержит эфир аскорбиновой или галловой к-ты, в частности пропилгаллат (0,0005—0,005% от кол-ва жира) или аскорбилпальмитат. Эти эфиры вносят в смесь в виде р-ра в пропиленгликоле.

Г. Новоселова

См. также: Общие вопросы: история консервирования путем посола 21830; методы определения белков 6924Бх; белки пшеничной муки 7857Бх. Плоды и овощи: небелковый азот в овощах 7349Бх; оксидаза и пероксидаза плодов 7366Бх; влияние опрыскивания химикатами на сохранность яблок 23810; влияние степени инактивирования ферментов и т-ры хранения на качество замороженного гороха 7860Бх. Молоко: фосфатиды молока 6943Бх; состав молока 7495Бх; влияние антибиотиков на микрофлору и качество молока 7290Бх. Рыба: питательная ценность 7806Бх. Вкусовые продукты: табак 7863Бх. Сточные воды пищевой пром-сти 24130.

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Редакторы: *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

25392 П. Термоэмиссионный катод (Thermionic cathode) [The British Thompson-Houston Co., Ltd]. Австрал. пат. 165374, 13.10.55

Термоэмиссионный катод состоит из огнеупорного металла как основы и эмиссионного покрытия; между ними расположен промежуточный слой, чтобы предотвратить взаимодействие основы и покрытия. Этот слой представляет собой силицид металла основы с добавлением (или без добавки) металлич. порошка, зерна которого имеют покрытие из силицида.

В. Ш.

25393 П. Состав для получения окрашенного дыма. Беркхольц (Masse zur Erzeugung von farbigem Rauch. Berckholtz Wilhelm) [Fa. J. G. W. Berckholtz]. Пат. ФРГ 918196, 20.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 3048 (нем.)]

Состав включает горючее в-во, носитель кислорода и красящее в-во, способное при нагревании испаряться или возгоняться, а также нитрованное горючее в-во. В состав может входить пламягасящее в-во, которое в результате нагревания выделяет газы или пары, напр. карбонаты щел.-зем. металлов, хлорированные или бромированные алифатич. углеводороды или жидкий галоидированный углеводород, адсорбированный искусств. неорганич. пористым активным материалом. Пример (в %): $KClO_3$ 18—22, лактоза 7, ксилокол (тонкоизмельченная нитроцеллюлоза) 11, $NaHCO_3$ 10—14, суданская желтая 50. Дым интенсивно окрашен.

В. Кельцев

25394 П. Способ получения шлифующего материала с пористыми зернами. Вагнер (Verfahren zur Herstellung von Schleifkörpern mit porösem Korn. Wagner Walter) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 939377, 21.06.56

Шликер тонкоизмельченной окиси алюминия (или другого тугоплавкого окисла) обрабатывают H_2O_2 (на холоду или при 50—80°), получая пористую структуру. Для равномерного распределения и регулирования кол-ва, величины и устойчивости пор добавляют катализатор (соединения Mn) и поверхностноактивные в-ва (мыло, сапонин, альбумин и др.). После сушки и обжига (без спекания) с помощью дробления получают зерна (З) (З можно получить и распылением шликера). Полученные З обжигают при т-ре на ~250° ниже т-ры плавления окисла, смешивают со связующими в-вами и др. добавками и после формовки, сушки и обжига получают весьма пористый шлифовальный камень, обладающий высокой шлифующей способностью. Пример. Смесь 560 *г* окиси алюминия, поверхностноактивные в-ва и 250 *мл* воды

замешивают в шликер, прибавляют 14 *мл* H_2O_2, катализатор, нагревают до 50—60° в железной форме (имеющей вид кольца) и высушивают. Полученную форму обжигают при 1900° и пористую массу (пористость 80%) дробят до величины 3 в среднем 1—2 *мм*. 3 смешивают с 4%-ным р-ром тилозы (метилцеллюлозы) и 15 вес.% связывающей массы (глина и боро-свинцовая фритта в соотношении 88 : 12), прессуют под давл. 250 *кг/см*² в виде шлифовального круга и обжигают при 980—1000°. М. Александрова

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

25395. **Коррозия и защитные покрытия.**— (Korrózió és felületvédelem.—), Gép, 1956, 8, № 1, 27—28 (венг.)
Сообщение Комитета по коррозии Научно-технического общества машиностроителей. М. Мельникова

25396. **Предохранение от коррозии защитными покрытиями. Тейтор** (Come i rivestimenti protettivi combattono la corrosione. Tator Kenneth), Ind. vernice, 1954, 8, № 7, 183—187; № 8, 205—210; № 9, 233—236 (итал.)

25397. **Защита от коррозии в кораблестроении. Гец** (Skip og rust. Getz Jan), Tekn. ukebl., 1954, **101**, № 38, 823—830; № 39, 855—861 (норв.)
Обзор. Библ. 26 назв. М. Мельникова

25398. **Защита от коррозии в текстильной промышленности. Подбрежник** (Zaštita materijala tekstilne privrede. Podbrežnik Fran), Tekstil, 1956, 5, № 8, 628—637 (сербо-хорв.; рез. нем., англ., франц.)
Обзор. В. Левинсон

25399. **Популярное руководство по коррозии для работников водоснабжения. Херцберг** (Suggested nontechnical manual on corrosion for water works operators. Hertzberg Lee B.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 6, 719—738 (англ.)
Основы коррозионных процессов и методов предотвращения коррозии (изоляция стыков водопроводных труб, выбор материала, окраска и защитные покрытия, катодная защита) сооружений водоснабжения. А. Мамет

25400. **Технологические аспекты проблемы защиты материалов. Подбрежник** (Tehnološki aspekti problema zaštite materijala. Podbrežnik Fran), Tehnika, 1956, **11**, № 9, 1387—1391 (сербо-хорв.; рез. англ.)
Описаны методы защиты различных материалов (в том числе металлов, дерева и текстильных материалов) от разрушения. В. Левинсон

25401. **Практическая программа проведения исследования по борьбе с коррозией. Порро** (A practical program for fighting corrosion in fabrication processes. Porro Emo D.), Pacif. Factory, 1955, **84**, № 4, 38—41 (англ.)
Методическая статья. Г. Ш.

25402. **Влияние катионов металлов на коррозию железа в кислотах. Гатос** (Effects of metal cations on the corrosion of iron in acids. Gatos Harry C.), Corrosion, 1956, **12**, № 7, 32—40 (англ.)
Исследовалось влияние на скорость коррозии (СК) и стационарный потенциал (СП) Fe катионов следующих групп: окислителей Fe^{3+}, Ce^{4+}, Cu^{2+}, $Cr_2O_7^{2-}$ (I), восстановителей Sn^{2+}, As^{3+} (II), стабильных катионов Fe^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} (III), добавлявшихся в кол-ве до 0,10 *г-экв/л* к 1 н. р-рам H_2SO_4, HCl, HOAc. СК во всех трех сериях р-ров в присутствии катионов I пропорциональна величине окислительного эквивалента и конц-ии добавки, СП принимал при этом значения, соответствующие ур-нию: СП = — 0,22 + + 0,08 lg*i*, где *i* — ток саморастворения, *ма/см*². Ион $Cr_2O_7^{2-}$ увеличивает СК лишь до конц-ии 0,15 *г-ион/л* в H_2SO_4 и HCl — до 0,025 *г-ион/л* в HOAc, после чего наступала пассивация. Катионы II существенно задерживали коррозию, катионы III, исключая Ni, на СК не влияют. Рассматривая схематич. поляризационные диаграммы коррозии Fe, автор находит, что причиной увеличения СК в присутствии катионов I является их участие в катодном процессе, лимитируемое скоростью диффузии, которая зависела только от конц-ии ионов в р-ре. А. Шаталов

25403. **Исследования потенциала стали под лакокрасочными и битумными покрытиями. Мамедов И. А.**, АзәрбССР әлмләр Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзербССР, 1956, № 7, 23—26 (рез. азерб.)
Приведены данные измерений потенциала стали под лакокрасочными и битумными покрытиями после старения их в морской воде или атмосфере. Исследованы покрытия, нанесенные перхлорвиниловой эмалью ПХВ-26 по грунту ВХГМ и ЗГ-101, лака ХСЛ-1 по грунту ЗГ-101 и ВХГМ, лака 171, пигментированного окисью железа, эмали ХСЭ-93 и лака ХСЛ-93, Кузбасслака, пигментированного окисью Cr и алюминиевой пудрой, холодного битума М-4 и холодного битума с полиизобутиленом. Исследование показало, что в большинстве случаев происходит депассивация стали с течением времени, что объясняется диффузией морской воды через пленку в местах пор, местных поражений пленки или вследствие набухания пленки в воде. М. Кристаль

25404. **Теоретические основы определения агрессивности грунта и грунтовых вод на свинцовую оболочку кабелей связи. Марченко А. Ф.** Сб. науч. тр. Центр. н.-и. ин-т связи М., Связьиздат, 1956, 87—120
В статье рассмотрены возможности теоретич. расчета скорости электрохим. коррозии (СК) металлов и пути определения агрессивности грунтовых вод и грунтов на Pb-оболочку кабелей связи. Рассматривая основные положения теории локальных микроэлементов и известные ф-лы СК, автор считает, что последние практически не могут быть применены для колич. расчета СК в данных условиях, и поэтому в конкретных условиях, как правило, критерием в оценке СК металлов являются опытные данные лабор. и полевых испытаний. Рассматривая далее теорию «саморастворения» металлов и ур-ния окислительно-восстановительной р-ции процесса, из которых следует, что коррозия металлов в электролите происходит только в том случае, когда потенциал металла оказывается несколько положительней равновесного окислительно-восстановительного потенциала данного электролита, делается вывод, что разность этих потенциалов и определяет электрохим. активность системы. Автор считает, что pH характеризует коррозионные свойства среды и что по значению pH можно определить для Pb агрессивность грунтов и грунтовых вод. Для Pb-оболочки, согласно исследованиям автора, опасными являются значения pH > 8 и < 6. Рассматриваются условия коррозии и возможные про-

дукты коррозии Pb в различных р-рах. Для течения коррозионных (окислительно-восстановительных) процессов необходимы два вида в-в: металл-восстановитель и какой-либо окислитель. В условиях почв таким окислителем являются различные органич. в-ва и азотистые соединения типа MNO_3 или MNO_2, поэтому автор считает, что оценку агрессивности грунтов и грунтовых вод более достоверно производить по данным определения pH и кол-ву органич. в-в и нитратов. Наибольшей коррозии Pb может подвергнуться, таким образом, в черноземных и торфяных грунтах. На основании приведенных выше положений были разработаны основные указания по определению степени агрессивности грунтов, грунтовых и речных вод на Pb-оболочку кабелей связи. Учитывая зависимость потенциала от pH среды, можно теоретически определить миним. и максим. защитный потенциал металла при применении катодной защиты. В частности для Pb миним. защитный потенциал в слабокислой среде должен составлять —0,30 *в*, в слабощел. среде также —0,30 *в*, но вследствие происходящего изменения pH в катодной зоне защитный потенциал в этом случае смещается от —0,30 до —0,64 *в*. Максим. потенциал на кабеле должен быть не выше потенциала перенапряжения водорода на Pb.

В. Притула

25405. Окисление сплавов системы никель — хром при высоких температурах. Моро (Oxydation aux températures élevées des alliages nickel-chrome. Moreau J.), Corros. et anticorros., 1956, **4**, № 6, 211—216 (франц.)

На основании исследования процесса окисления Ni и его сплавов с Cr (4,60, 11,30 и 19,80% Cr) в интервале т-р 900—1300° сделаны выводы о механизме процесса окисления бинарных сплавов, состоящих из компонентов, обладающих различным сродством с кислородом. Окисление Ni и Cr происходит одновременно, причем на различной глубине от поверхности металла. В связи с диффузией кислорода имеет место, помимо образования окислов на поверхности металла, появление на некоторой глубине сплава смешанного слоя окислов, благодаря чему металлич. фаза вблизи поверхности раздела металл — окись имеет состав, отличный от первоначального и приближающийся к чистому Ni. В поверхностных слоях Cr_2O_3 мгновенно соединяется с NiO, образуя зерна хромита никеля в избытке NiO. Диффузия Cr к поверхностным окисным слоям происходит значительно медленнее, чем Ni.

И. Левин

25406. Влияние обработки парами окиси лития на скорость окисления железа. Браунс, Рамель (Über die Beeinflussung der Oxydationsgeschwindigkeit des Eisens durch Behandlung mit Lithiumoxyddampf. Brauns Erwin, Rahmel Alfred), Werkstoffe und Korrosion, 1956, **7**, № 8-9, 448—452 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследование влияния воздействия паров Li_2O на скорость окисления железа (СОЖ) при повышенных т-рах, проведенное по спец. методике, показало, что при 850° действие паров Li_2O зависит от предварительной обработки образца. При нагреве образца, перед воздействием паров Li_2O, в высоком вакууме (отсутствие окислов на его поверхности) СОЖ увеличивается в 2—3 раза. Воздействие паров LiO_2 на тонкую пленку FeO, возникшую при сильно сниженном давлении O_2 (0,5 *мм* воздуха), вызывает сначала усиленное окисление железа, а затем постепенно снижает СОЖ до 1/3 от величины, получаемой для чистого железа, без обработки парами Li_2O; после нескольких часов это действие вновь исчезает, и СОЖ имеет величину, характерную чистому образцу. Снижение СОЖ, в этом случае, объясняется понижением конц-ии «участков отсутствия ионов железа» в пленке FeO. «Эффективная» конц-ия Li_2O, необходимая для снижения СОЖ при оксидном слое, состоящем из FeO, составляет 1,5—2,5 вес. %. Значительно бо́льшие конц-ии сначала ускоряют окисление, а конц-ии $< 1\%$ — практически неэффективны. При предварительном окислении образцов в воздухе (1 *ата*, 850°) обработка парами Li_2O совершенно не влияет на дальнейшее окисление, так как слой α-Fe_2O_3 сильно затрудняет поглощение Li_2O. При т-рах 550 и 620° обработка парами Li_2O не оказывает никакого влияния на СОЖ.

А. Мамет

25407. Коррозия материалов, устойчивых против окисления, под действием пятиокиси ванадия и влияние на этот процесс различных легирующих элементов. Фитцер, Шваб (Attack of scaling-resistant materials by vanadium pentoxide and effect of various alloying elements thereon. Fitzer E., Schwab J.), Corrosion, 1956, **12**, № 9, 49—54 (англ.)

Результаты исследования в области создания металлич. материалов, устойчивых против коррозии под действием продуктов горения нефти в газовых турбинах. Испытание, заключавшееся в циклич. нагревании (по 15 мин.) образцов в струе O_2 при 925° с кратковременным погружением их в расплавленную V_2O_5 (900°), а также в струе чистого O_2 и кислорода, насыщ. V_2O_5, показало, что V, Mo и W оказывают отрицательное действие на устойчивость исследованных сплавов на основе Fe, Cr и Ni. Положительное действие оказывает присадка Si, действие Cr значительно менее благоприятно. Максим. устойчивость показала сталь, содержащую 23% Cr, Al и 3% Si (сихромаль 12). Очень хорошие результаты дал также кремнистый чугун (15% Si), чувствительный, однако, к резким сменам т-ры. Приведены данные и для других, менее устойчивых сплавов. Устойчивость против окисления чистым O_2 не соответствует устойчивости против V_2O_5. Положительное действие Si основано на абс. устойчивости SiO_2 в расплавленной V_2O_5; Cr подвергается действию V_2O_5 с образованием низкоплавких ванадатов хрома и (или) феррохрома. Сплавы, подвергшиеся поверхностному диффузионному силицированию, существенно увеличивают свою устойчивость против V_2O_5. Методом борьбы с коррозией в данных условиях является также удаление V_2O_5 из топлива и добавка к последнему присадок, предотвращающих отложение низкоплавких окислов.

А. Мамет

25408. Сероводородная коррозия при высоких температурах в процессе каталитического риформинга типа Термофор.— (High temperature hydrogen sulfide corrosion in thermofor catalytic reformers.—), Corrosion, 1956, **12**, № 5, 55—64 (англ.)

Опыт эксплуатации установки каталитич. риформинга типа Термофор показал, что под влиянием H_2S на малолегированных хромистых сталях быстро образуются продукты коррозии. Коррозионные испытания различных материалов на двух производственных установках и в лабор. условиях показали, что стойкость обычно применяющихся в нефтяной пром-сти углеродистых и малолегированных хромистых сталей, против сероводородной коррозии при высоких т-рах, в процессе каталитич. риформинга, недостаточна. Только нержавеющие стали типа 18-8 и более высоколегированные стали обладают в этих условиях высокой стойкостью. Al-покрытие, полученное методом алитирования, показало хорошие результаты на обоих установках. Горячее Al-покрытие выдержало испытания лишь при более низких т-рах. Отмечается, что борьбу с сероводородной коррозией можно вести путем снижения конц-ии H_2S.

И. Левин

25409. Водородная коррозия оборудования из мягкой стали. Вильямс (Hydrogen attack on mild steel equipment. 1. Hydrogen blistering. Williams B. G.), Petroleum, 1956, **19**, № 7, 237—240, 250 (англ.)

Рассматривается механизм образования трещин и пузырей в стали, вызываемых диффузией атомарного водорода в металл, и влияние на этот процесс различных факторов (давление, т-ра, характер коррозионной среды, pH среды и др.). Наиболее благоприятствует водородной коррозии контакт стали со следующими средами: чистыми водн. р-рами H_2S, кислыми водн р-рами H_2S и щел. водн. р-рами H_2S в присутствии CN-солей. Приводятся методы изучения влияния указанных факторов на водородную коррозию мягкой стали, методы контроля повреждений и способы предотвращения водородной коррозии (выбор конструкционных материалов, изменение характера коррозионной среды, применение замедлителей коррозии). В. Лукинская

25410. Химическая полировка стали V2A в газовой фазе. Шмид, Маурер, Штейнхаузен (Chemisches Glänzen von V2A-Stahl mit Gasen. Schmid G., Maurer E., Steinhausen H.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 10, 289—295 (нем.)

Описан процесс хим. полировки стали V2A в %: Cr 18, Ni 9,5, C 0,1, Ti > 0,4%, остальное Fe, в результате интенсивной газовой коррозии во влажной смеси $HCl + NO_2 + H_2O$ различного состава. Стальная пластинка под действием такой смеси определенного состава покрывалась темно-коричневой или черной пленкой в зависимости от содержания в смеси H_2O. После удаления такой пленки водой обнаруживается зеркальная поверхность стального образца. Подача HCl и NO_2, предварительно поступавших в различных соотношениях в смесители, производилась со скоростью 12 *л/час*, продолжительность процесса 30 мин. К такой смеси перед реактором добавляется водяной пар, увлекаемый струей азота (или воздуха). Состав газовой смеси анализировался. Не рассматривая механизма процесса полировки стали в газовой фазе, авторы отмечают, что действующими агентами следует считать продукты взаимодействия HCl и NO_2: NOCl, NO_2Cl, Cl_2, (HNO_3 улавливается ловушкой), содержание которых зависит от состава исходной смеси. Результаты опытов представлены в виде диаграммы, состоящей из тройной системы NO_2 — HCl — H_2O. Зеркальную полировку образцов давали смеси состава (в %): HCl 50—80, NO_2 10—40, H_2O 10—20. Состав оптимальной смеси (в %): HCl 60, NO_2 30, H_2O 10. А. Шаталов

25411. Роль дисперсной фазы при коррозии железа в почве. Маркович, Язбец, Плавшич (Die Rolle der dispersen Phase bei der Korrosion des Eisens im Erdreich. Markovic T., Jazbec B., Plavsic N.), Werkstoffe und Korrosion, 1956, **7**, № 7, 385—390 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследование влияния содержащихся в почве воды и воздуха на распределение коррозии железа по вертикально расположенному образцу и теоретич. обоснование явлений коррозии в этих условиях показали, что в присутствии избыточного слоя воды на поверхности почвы, при полном ее насыщении, для транспорта кислорода к поверхности металла будут существовать 5 сопротивлений: на границе воздух — вода, в слое воды над почвой, на границе вода — почва, в слое почвы до поверхности железа, в поверхностном слое железа. Эти сопротивления увеличиваются в указанном порядке. При отсутствии слоя избыточной воды, при неполном насыщении почвы, участие принимают только последние 2 сопротивления. Когда граница насыщения превзойдена, коррозия концентрируется у ватерлинии. При изучении этих явлений производилось рентгенографич. исследование продуктов коррозии. Изучение влияния диспергированных частиц почвы в барьерном слое воды на коррозию железа показало, что оно зависит прежде всего от величины частиц, высоты осадка и природы р-ра электролита. Увеличение числа частиц или увеличение дисперсности оказывает заметное влияние на распределение кислорода. Сила тока, измеренная в коррозионной паре Pt-Fe на разной глубине в р-рах и суспензиях увеличивалась с глубиной, однако в дальнейшем величина тока на всех глубинах заметно сближается. В. Притула

25412. Коррозионные явления и факторы коррозии (Korrosionsvorgänge und massgebliche Faktoren. Jh. P.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 11, 247—251 (нем.)

Обзор факторов, определяющих явления коррозии: pH электролита, окислители, т-ра среды, перемешивание, защитные пленки, замедлители корозии и др. В. Левинсон

25413. Сварка алюминия без флюса предотвращает коррозию сварных швов. Фридман (Fluxless aluminum joining avoids joint corrosion. Freedman Samuel), Iron Age, 1956, **177**, № 9, 71—73 (англ.)

25414. Легированное литье в химическом аппаратостроении. Рабальд (Legierter Guß im chemischen Apparatebau. Rabald Erich), Werkstoffe und Korrosion, 1956, **7**, № 8-9, 435—448 (нем.; рез. англ., франц.)

Обобщены данные по коррозионной стойкости (КС) в различных агрессивных средах. никелевого чугуна (**I**), хромистой стали и хромистого чугуна (**II**), высокохромистой стали, содержащей Ni (**III**), Cr-Ni-кислотой стойких сталей (**IV**), кремнистого чугуна (**V**), кремнистого чугуна с добавкой Mo (**VI**), Ni-Mo-литых сплавов (**VII**), Ni-Mo-сплавов, содержащих Cr (**VIII**), и Ni-Si-сплавов (**IX**). Указывается, что практич. применение находит **I** с содержанием Ni > 1%. В щелочах лучшей КС обладает чугун, содержащий ~18% Ni. **II** и **III** находят применение при изготовлении аппаратуры, предназначенной для эксплуатации в условиях высоких т-р. **IV** стойки в HNO_3, смеси HNO_3- и H_2SO_4- к-т в ряде органич. ср. ед. Стали **IV**, легированные Mo, обладают сравнительно хорошей стойкостью против H_2SO_4- и HCl- к-т. Высокой КС в H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 и органич. к-тах обладает **V**. Добавление Mo к **V** повышает его стойкость против HCl (к-та), Cl_2 и р-ров хлоридов. Повышенной КС в HCl (к-та) обладает **VII**. Высокой стойкостью в H_2SO_4 различных конц-ий обладает **IX**. Достоинством этого сплава является его лучшая пластичность по сравнению с **V**. М. Кристаль

25415. Исследование коррозии сплавов системы цинк — сурьма. Боховкин И. М. Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 8, 1298—1299

Измерена скорость коррозии (СК) сплавов Zn-Sb в 1 н. H_2SO_4. Показано, что кривая СК — состав образует две ветви с точкой излома при 45% Sb. В области 5,6—45% Sb СК линейно убывает при увеличении % Sb. СК сплавов, содержащих Sb в избытке, оставалась постоянной независимо от содержания Sb. А. Шаталов

25416. Коррозия никеля и других материалов в стационарном состоянии в расплавленной каустической соде. Грегори, Ходж, Айрдейл (The static corrosion of nickel and other materials in molten caustic soda. Gregory J. N., Hodge N., Iredale J. V. G. Repts Atomic Energy Res. Establ., 1956, № C/M 272, 1—9 pp., ill.) (англ.)

Лабораторные исследования коррозионной стойкости различных металлов, сплавов и неметаллич. материалов в расплавленном NaOH (**I**) (320—600°) и в

смеси I с LiOH и I с добавками различных солей показали, что при 320—580° в I Ni не корродирует. Скорость коррозии Ni в этих условиях равна примерно 0,04 *мм/год*. При т-рах > 580° скорость коррозии Ni резко возрастает. Коррозионная стойкость Ni-сплавов (монель-металла, коронеля, инконеля, хастеллоев C и D и др.) ниже коррозионной стойкости чистого Ni. Такую же примерно коррозионную стойкость, как Ni в расплавленном I, имеют Al (при т-рах до 500°), Pt и Ag. Из неметаллич. материалов наиболее химически стойкими в расплавленном I являются ThO_2 и Al_2O_3. Недостатком этих материалов является их низкая термостойкость. Менее коррозионноактивной в расплавленном состоянии, чем I, является смесь I с LiOH. Эвтектич. смесь I с LiOH, содержащая 23% последнего, плавится при т-ре 220°. Скорость коррозии Ni в этой смеси при т-ре до 500° не > 0,008 *мм/год*. При т-рах > 600° скорость коррозии Ni в смеси I с LiOH не отличается от скорости коррозии в одном I. При добавлении к I Na_2SO_4, Na_2SO_3, Na_2CO_3, $Na_4P_2O_7$, Na_2CrO_4 и других солей коррозионная активность расплавов увеличивается.

М. Кристаль

25417. **Коррозия алюминий-магниевых сплавов. Харимото** (Al-Mg 系合金の腐蝕. 播本寛光), 金属表面技術, Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1956, 7, № 4, 10—16 (япон.; рез. англ.)

После термич. обработки при 100—200° образцы (прокатанные Al-пластины) погружались в водн. р-ры HCl (5, 10, 20 и 30%) и измерялось кол-во выделявшегося водорода. Окисные пленки, образовавшиеся на Ag-Mg-сплавах в р-рах: 5%-ная HCl, 5% HCl + 1% K_2CrO_4 и 5% HCl + 5% K_2CrO_4, были исследованы методом электронной диффракции.

М. Мельникова

25418. **Коррозия и эрозия в расплавленном едком натре и в суспензии, содержащей уранат натрия, в нестационарном состоянии. Грегори, Ходж, Айрдейл** (The corrosion and erosion of nickel by molten caustic soda and sodium uranate suspensions under dynamic conditions. Gregory J. N., Hodge N., Iredale J. V. G. Repts Atomic Energy Res. Establ., 1956, № C/M 273, 11 pp., ill.) (англ.)

Приведены результаты испытаний Ni в расплавленном NaOH (I) при вращении образцов со скоростью до 600 об/мин и циркуляции расплавленного I по Ni-трубкам диам. 6,3; 10,6 и 14,2 *мм*. Испытания при вращении образцов проводились в расплавленном I и в I, содержащем 10 вес. % ураната Na. Испытания проводились в атмосфере чистого азота. Установлено, что при вращении образцов скорость коррозии (СК) Ni выше, чем при стационарных условиях. СК Ni при т-ре 600° и скорости вращения 300—600 об/мин равна 1,12—1,35 *мм* в год, а при 500° и скорости вращения 300 об/мин 0,25 *мм* в год. Как и при стационарных условиях, при т-ре > 600° СК Ni резко возрастает. Добавление к I ураната натрия при т-ре 500° и скорости вращения 300 об/мин не вызывает увеличения СК Ni, при 600° СК Ni сильно возрастает до ~3,5 *мм* в год. Проведенные испытания показали, что Ni может применяться в расплавленном I в интервале т-р 320—550°, а в эвтектич. смеси I с LiOH — в интервале т-р 220—550°. При испытаниях с движущимся расплавленным I наблюдалось забивание трубок диам. < 9,5 *мм*.

М. Кристаль

25419. **Применение алюминия для защиты поверхности железа и стали от коррозии и образования окалины. Дьенеш-Холло** (Vas és acél felületének védelme alumíniummal, korrózió és revésedés ellen. Gyenesné Holló Mária), Gép, 1956, 8, № 6, 211—218 (венг.)

Обзор. Библ. 37 назв.

М. Мельникова

25420. **Влияние сульфат-хлоридных смесей на коррозию сталей и сплавов с высоким содержанием никеля под действием золы. Шерли** (Effects of sulphate-chloride mixtures in fuel-ash corrosion of steels and high-nickel alloys. Shirley H. T.), J. Iron and Steel Inst., 1956, 182, № 2, 144—153 (англ.)

25421. **Вопросы коррозии в ядерных реакторах. Корью, Ире** (Les problèmes de corrosion dans les réacteurs. Coriou H., Huré J.), Chimie et industrie, 1956, 75, № 2, Suppl. 61—67 (франц.)

В связи с применением в ядерных реакторах тяжелой воды, в которой U-стержни интенсивно корродируют, стоит вопрос о защите его от коррозии. С этой целью применяют алюминиевые оболочки. Во Франции применяется Al 99,5% чистоты. В процессе эксплуатации pH воды снижается с 6,5 до 4. В присутствии воздуха под влиянием действия лучей образуется HNO_2 или HNO_3; поэтому над тяжелой водой необходимо иметь атмосферу гелия. При 100° коррозионная стойкость Al высокой чистоты (Al 99,99%) была ниже, чем у технич. Al (Al 99,5%). При т-ре > 200°, по истечении некоторого времени, на образцах Al и его сплавах появляются бугорки, что, по-видимому, объясняется диффузией образующегося в процессе коррозии атомарного водорода вглубь металла и рекомбинацией его в молекулы. Если в воду добавить соли некоторых металлов, могущих выделиться на катодных участках Al, то выделение водорода происходит на этих металлах, и он не диффундирует вглубь. Добавка $NiSO_4$ в кол-ве 5 *мг/л* ионов Ni^{2+} предотвращает образование бугорков при 275°. Введение Ni в кол-ве 0,5 в сплав с Al достаточно, чтобы предотвратить образование бугорков при 315 и 350°. Скорость коррозии в сильной степени зависит от скорости движения воды. Присадкой 0,2—1% Fe к сплавам Al-Ni, по-видимому, можно добиться получения коррозионностойких сплавов по отношению к воде при 350°. В гетерог. реакторах с твердыми замедлителями обкладки для U выполняются из Mg и его сплавов. В сухом воздухе, очищ. от CO_2, при 350 и 400° Mg корродирует медленно. Во влажном воздухе, не содержащем CO_2, скорость коррозии Mg при 350° примерно такая же, как и в сухом, но возрастает с повышением т-ры. Для реакторов с водяным охлаждением, работающих при высоких т-рах, рассматривается возможность применения Zr. По истечении некоторого срока пребывания в воде при высокой т-ре защитная пленка на Zr отслаивается. Этот срок в большой степени зависит от чистоты металла; в случае чистого металла при 287 или 316° отслаивания не бывает и по истечении 200 суток. Особенно вредно для Zr содержание в нем азота. Благоприятно на Zr действует присадка Sn; не снижая коррозионной стойкости, эта присадка нейтрализует вредное действие азота. Zr может рассматриваться в качестве материала и для гомог. реакторов.

И. Левин

25422. **Проблемы коррозии при перекачивании кислой шахтной воды. Кларк, Рейнберг** (Corrosion problems in pumping acid mine water. Clarke C. D., Reinberg G.), Mining Engng, 1956, 8, № 8, 821—825 (англ.)

Рассмотрены общие вопросы коррозии и эрозии оборудования и насосов, применяемых для перекачивания кислых шахтных вод. Показано, что блуждающие токи могут вызывать интенсивную коррозию только при применении постоянного тока. Кислые шахтные воды — хороший электролит, способный вызывать интенсивную электрохим. коррозию, а поэтому изоляция насосов от блуждающих токов защищает их также от коррозии, связанной с контактом их с другим оборудованием. Для предотвраще-

ния электрохим. коррозии насосов рекомендуется детали их изготовить из одного и того же металла.

А. Мамет

25423. Выбор материалов для оборудования некоторых производств нефтеперерабатывающих заводов. Мейсон (The selection of materials for some petroleum refinery applications. Mason J. F., Jr), Corrosion, 1956, **12**, № 5, 19—26 (англ.)

Приводятся данные по коррозионной стойкости различных сплавов в условиях произ-ва нефтеперерабатывающих з-дов. Установлено, что при перегонке сернистой нефти максим. коррозия наблюдается в верхней части ректификационных установок; хорошей стойкостью в этих условиях обладает монель-металл. В случае малосернистых нефтей коррозия аппаратуры незначительна. Для бензинового конденсатора и для холодильников обычно применяются адмиралтейская латунь, сплав 70% Cu и 30% Ni и монель-металл в зависимости от кислотности конденсата и охлаждающей воды. В условиях работы нижней части ректификационной колонны хорошей стойкостью обладают ферритные нержавеющие стали, а также аустенитные марок 302, 304 и 316. Сепараторы пара преимущественно изготовляются из стали с 4—6% Cr. В условиях работы установки для регенерации р-ров NaOH, нержавеющие стали обладают недостаточной стойкостью; в этих условиях стойки монель-металл и инконель. Для насосов и клапанов, применяющихся в процессе кислотной обработки смазочных масел, стойкими являются монель-металл и Ni-Cr-Mo-сплавы. При сернокислотном алкилировании стойкость малоуглеродистой стали достаточная. Насосы, клапаны и другие детали, работающие при больших скоростях потока р-ров, обычно изготовляются из стали марок 304 и 316. Аппаратура для регенерации к-ты от тяжелых углеводородов (которая подвергается воздействию разб. к-ты, особенно при перемешивании с помощью острого пара) должна быть отфутерована кислотоупорной плиткой; отдельные детали изготовляются из кремнистых чугунов, хастеллоя D или иллиума. При алкилировании в присутствии HF (к-та) коррозия в основном наблюдается в установках для регенерации к-ты и в колонне для обезвоживания к-ты. В этих условиях удовлетворительной стойкостью обладают монель-металл и сплав 70% Cu и 30% Ni. В условиях регенерации фурфурола высокой стойкостью обладают монель-металл, никель, инконель, нержавеющие стали марок 302 и 316 и нирезист.

И. Левин

25424. Предотвращение конденсации кислоты в котлах, работающих на мазуте. Рендл, Уилсдон. (The prevention of acid condensation in oil-fired boilers. Rendle L. K., Wilsdon R. D.), J. Inst. Fuel, 1956, **29**, № 188, 372—380 (англ.)

Для предотвращения коррозии хвостовых поверхностей нагрева обычно поддерживают т-ру металла последних выше точки росы (ТР), что связано с понижением к.п.д. котла. Исследование влияния содержания S в различных мазутах и нефтяных дистиллатах на величину ТР и содержание SO_3 в дымовых газах показало, что при избытке воздуха в 25% ТР дымовых газов для топлива, не содержащего S, составляет 45°, а для топлива с 1% (по весу) S — 130° При содержании S в топливе от 1 до 5% — повышение ТР составляет примерно 4° на каждый процент увеличения содержания S. Испытан ряд материалов, в том числе силикаты, нефтерастворимые мыла металлов, окислы металлов, металлич. пыль и аммиак, для понижения ТР. Наиболее эффективным оказался метод подачи в дымовые газы при 300° аммиака в кол-ве 0,06% от веса топлива: это позволяет устранить повышение ТР и уменьшить коррозию стальных поверхностей нагрева до ничтожных размеров.

А. Мамет

25425. Борьба с коррозией котельных установок. Донген-Торман (Corrosiebestrijding in het ketelhuis. Dongen Torman P. van), Metalen, 1956, **11**, № 13, 282—285 (голл.)

Для связывания в котловой воде O_2 в США и Англии широко применяют Na_2SO_3 в вес. отношении $O_2 : Na_2SO_3 = 8 : 1$; для котлов низкого давления избыток Na_2SO_3 должен быть > 50 *мг/л*. В Германии вместо Na_2SO_3 применяют SO_2, преимущество которого состоит в связывании как O_2, так и щелочей. Гидразин реагирует с O_2 очень быстро и, связывая его в H_2O, не повышает содержания солей в воде; N_2H_4 вводят в кол-ве 1,5 *мг* на 1 *мг* O_2; при эксплуатации котлов высокого давления, в которых из N_2H_4 образуется NH_4OH, вводят его значительно меньше. Для защиты от коррозии трубопроводов конденсата к последнему добавляют несколько *мг/л* NH_3 до pH $\sim$ 9,5, в Германии допускаются до 10 *мг/л* NH_3. В США предпочитают добавлять к питательной воде циклогексиламин, бензиламин или морфолин, они не действуют на Cu и обладают хорошим буферным действием. В питательную воду вводят 1—6 *мг/л* амина; в их присутствии в паре допускают содержание до 2 *мг/л* O_2.

К. Герцфельд

25426. Исследование коррозии оборудования тракта питательной воды котельных установок высокого давления в процессе эксплуатации. Грабовский, Онгман, Уилси (Field studies of pre-boiler corrosion in higher pressure steam plants. Grabowski H. A., Ongman H. D., Wilsey W. B.), Combustion, 1956, **27**, № 11, 46—51 (англ.)

В результате обследования 21 котельной установки выяснено, что хим. анализ воды на Fe не всегда правильно отражает скорость коррозии оборудования тракта питательной воды. При повышении pH воды путем добавления хим. в-в с целью корректировки щелочности коррозия Fe- и Cu-поверхностей уменьшается. В случае присутствия в системе значительных кол-в CO_2 и SO_2 добавка летучих щел. замедлителей коррозии неэффективна. При значениях pH в интервале 8,5—9,5 наличие аммиака в воде замедляет коррозию Cu. В воде, в которой поддерживается соответствующее значение pH и сильно ограничено содержание O_2, CO_2 и SO_2, коррозия Cu и Fe ничтожна. Такие условия возможны, если добавляемая вода подвергается обработке с целью удаления в-в, способствующих коррозии, и подается в деаэратор или конденсатор.

И. Левин

25427. Фенольная коррозия. Зандмейер (Phenolkorrosion. Sandmeier Friedrich), Techn. Mitt. PTT, 1956, **34**, № 6, 250—258 (нем., франц.)

Исследование показало, что наличие фенола в битуме, джуте и в других материалах, применяемых для защиты Pb-оболочки кабелей (СОК), не является единственной причиной их быстрого коррозионного разрушения. При металлографич. исследовании Pb всех СОК, подверженных «фенольной коррозии», было установлено, что структура имеет рыхлое строение; в ней видны смещения кристаллов относительно друг друга и макроскопич. трещины. Исходя из данных этих исследований, автор считает, что так называемая «фенольная коррозия» представляет собой не что иное, как щелевую коррозию, где роль щели играют места разрывов кристаллитов Pb, образуемые вследствие действия нитей обмотки на узкие участки СОК. Для предотвращения разрушения СОК рекомендуется осторожное обращение с кабелями, армирование их, применение для СОК легированного, а не чистого Pb, а также дополнительная защита СОК от механич. и

коррозионных повреждений с помощью соответствующей пластмассы вместо бумаги и т. п. материалов.
М. Кристаль

25428. Коррозия на бензиновом (газолиновом) заводе. Греко (Gasoline plant corrosion. Greco Edward C.), Cas (USA), 1956, **32**, № 3, 144—146, 148 (англ.)

Обследование абсорбционных установок, проведенное на 3 бензиновых з-дах, показало, что в то время как на 2 из них имела место коррозия колпачков, тарелок и других узлов колонны, на 3-м з-де коррозии этих деталей не наблюдалось. Технологич. процесс на 3-м з-де отличался только тем от первых 2, что сырое поглотительное масло и обогащенный газ осушались до поступления в абсорбер. Это подтвердило предположение о том, что коррозия установки связана с содержанием влаги в масле и газе. Коррозия оборудования на бензиновых з-дах может быть предотвращена введением в систему добавок органич. замедлителей коррозии (контол 118, корексит 50 и др.), NaOH, Na_2CO_3. Для контроля скорости коррозии оборудования бензинового з-да рекомендуется производить параллельно определение содержания Fe в воде, спускаемой из различных аппаратов, и измерение толщины стенок аппаратов с помощью ультразвука.
М. Кристаль

25429. Борьба с коррозией на заводах по производству газолина. Финчер (Mitigating gasoline plant corrosion. Fincher D. R.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 3, 218—220 (англ.)

Коррозия на з-дах по произ-ву газолина имеет место как в трубопроводах, подающих сырье, так и на установке по получению газолина. Внутренняя часть трубопроводов корродирует вследствие наличия в сырье CO_2 и H_2S или органич. к-т. Для борьбы с этим видом коррозии используются замедлители коррозии (ЗК). Приводятся случаи успешного и неуспешного применения ЗК. С коррозией наружной поверхности трубопроводов борются при помощи катодной и протекторной защиты. На примерах показано, что борьба с коррозией на установке по получению газолина также осуществляется с помощью ЗК.
И. Левин

25430. Исследование влияния коррозии на прочность проволочных тросов для шахт. Нисиока (鑛山用鋼索の腐蝕と切斷荷重の研究。西岡多三郎), 日本鑛業會誌, Нихон когё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1956, **72**, № 814, 195—199 (япон.; рез. англ.)

Изучения влияния коррозии проволочных канатов 6×7, диам. 22 *мм* в р-ре к-ты на механич. свойства тросов и отдельных проволочек показало, что относительное изменение разрушающей нагрузки, наблюдающееся в результате коррозии, почти прямо пропорционально квадрату относительного изменения диаметра зажатого троса. Коэфф. пропорциональности, в зависимости от характера троса и его состояния, лежит в пределах 1,5—2,5. Относительное снижение разрушающей нагрузки находится в почти прямой пропорциональности с относительным снижением поперечного сечения троса. Снижение разрушающей нагрузки происходит значительно медленнее, чем снижение относительного удлинения. Испытания отдельных проволок из тросов, подвергавшихся воздействию р-ра к-ты, показали, что уменьшение диаметра и разрушающей нагрузки происходит медленнее, чем снижение числа кручений и гибов при испытаниях на кручение и на гиб с перегибом. И. Левин

25431. Приборы, предназначенные для эксплуатации в агрессивной атмосфере. Их конструирование, установка и эксплуатация. Вальтер (Plant instruments in corrosive atmospheres. Their design, siting and maintenance. Walter Leo), Corros. Technol., 1956, **3**, № 7, 221—225 (англ.)

Освещены основные вопросы конструирования измерительных приборов, предназначенных для службы в атмосфере, вызывающей коррозионное разрушение металлов, их установки и эксплуатации. М. Кристаль

25432. Удаление окалины и ржавчины с железных сплавов. Паладзоло (Disossidazione del materiale ferroso. Palazzolo Benedetto), Ingegnere, 1956, **30**, № 6, 581—589 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследование по вопросам удаления окисных соединений с поверхности Fe-сплавов. В результате сравнения технико-экономич. данных по хим. и механич. способам удаления этих соединений предпочтение отдается второму. Рассматриваются способы предотвращения ржавления.
И. Левин

25433. Пламенное напыление металлов и пластиков. Лоранс (Flame spraying of metals and plastics. Lawrance G. R.), Corros. Technol., 1956, **3**, № 8, 254—257 (англ.)

Нанесение металла проводится путем нагревания металлич. порошка или проволоки в пламени и затем распыления его на подготовленную поверхность. Металлизация Zn и Al широко применяется для защиты железа и стали от коррозии. Для увеличения срока износа металлич. покрытия применяется дополнительная окраска этих покрытий. Цинковые покрытия применяются главным образом для защиты стали от коррозии в атмосферных и морских условиях. Покрытия Al — для защиты стали от ржавления при повышенной т-ре и в условиях воздействия к-т. Покрытие Sn широко применяется в пищевой пром-сти. Защитные покрытия пластиками также могут быть получены методом распыления. Распылением наносятся покрытия из политена, найлона, тиокола, смеси шеллака и слюды.
Т. Фабрикант

25434. Защитные покрытия цинком. Этерен-Панхёйзер (Zinkschutzschichten. Oeteren-Panhäuser K. A. van), Metall, 1956, **10**, № 15-16, 711—715 (нем.)

Рассматриваются свойства, области применения и стоимость защитных покрытий Zn путем металлизации и нанесения в виде краски, содержащей Zn-пыль и полистирол или хлоркаучук. М. Кристаль

25435. Химические методы обработки металлических поверхностей, предусмотренные нормами американских вооруженных сил. Арендт (Les traitements chimiques de surfaces métalliques tels que prévus dans les cahiers des charges des forces armées américaines. Arendt A.), Mécanic, 1956, № 5, 17—25 (франц.)

Приведена спецификация фирменных американских хим. препаратов для фосфатирования, используемых для нанесения на стали, Al и его сплавах, Zn и Cd антикоррозионного фосфатного покрытия или подслоя перед окраской, а также препаратов, применяемых для подготовки поверхности металла перед фосфатированием. Подробно описаны технологич. процессы фосфатирования стальных Al- и Zn-изделий, предусмотренные нормами американских вооруженных сил. Указываются области применения фосфатирования, методы испытания качества фосфатной пленки, ее оптимальные толщины при использовании фосфатирования в качестве подслоя перед окраской, а также в качестве самостоятельного антикоррозионного покрытия.
Я. Матлис

25436. Химическое никелирование. Дуччи (Nichelatura senza corrente. Ducci R.), Elettrificazione, 1956, № 9, Elettrochimica, 68 (итал.)

25437. Химическое никелирование. Метод «Kanigen». Гутцейт, Мапп («Kanigen» chemical nickel pla-

ting. Gutzeit G., Mapp E. T.), Corros. Technol., 1956, 3, № 10, 331—336 (англ.)
Обзор. Библ. 14 назв. М. Мельникова

25438. **Химическое никелирование. Снеквик** (Kjemisk fornikling. Snekvik Einar), Tekn. ukebl., 1956, 103, № 40, 922—924 (норв.)
Обзор. Библ. 20 назв. М. Мельникова

25439. **Кислотостойкая керамика в качестве конструкционного материала в химической промышленности. Фогель** (Säurebeständiges Steinzeug als Werkstoff für chemische und technische Verwendung. Vogel Hansheinz), Euro-Ceramic, 1955, 5, № 10, 272—276 (нем.; рез. англ., франц.)
Описан новый вид керамики, стойкий в среде к-т и щелочей и имеющий отличные механич. свойства. Исходным сырьем служат: а) пластичные материалы (гончарная глина, каолиновая глина, каолин); б) непластичные флюсы: полевой шпат, порфир, базальт; в-ва, снижающие усадку при обжиге (кварцевый песок, шамот, корунд.). Лучшие по сравнению с обычной керамикой свойства достигаются благодаря тщательной гомогенизации сырья. Изготовление керамич. изделий может быть выполнено как мокрым, так и сухим способом. Обработка керамич. массы производится прессованием, формовкой, литьем и другими способами. Я. Лапин

25440. **Кислотостойкое эмалированное оборудование для химической промышленности. Линерт** (Acid-resistant glass-lined equipment for the chemical industry. Lienerth A.), Hung Heavy Inds, 1956, № 19, 35—40 (англ.; рез. франц., нем., исп.)
Приведены данные по коррозионной стойкости кислотоупорной эмали в р-рах соляной, серной, азотной, муравьиной и уксусной к-т при 100°. Дается технич. характеристика изготовляемой в настоящее время эмалированной аппаратуры с указанием допустимых параметров (т-ры, давления и разрежения) при эксплуатации. В. Лукинская

25441. **Применение огнестойких силикатных покрытий на металлах. Петцольд** (Die Anwendung hitzebeständiger silikatischer Überzüge auf Metallen. Petzold Armin), Bergakademie, 1956, 8, № 6, 262—265 (нем.)
Для защиты от износа и коррозии турбореактивных двигателей, газотурбин, аппаратов в хим. пром-сти и других аппаратов, работающих при 950° и выше, применяются покрытия на силикатной основе. Преимуществом этих покрытий являются хорошая теплопроводность, тонкость слоя и хорошая сцепляемость с металлич. поверхностями. Указывается, что в США детали турбореактивных двигателей и газовых турбин защищались от коррозии такими силикатными покрытиями. Они стойки при 1000°—1200°, изготовляются следующим образом: металлич. поверхность покрывается водн. суспензией MgO или $Mg(OH)_2$, выдерживается в атмосфере водорода, содержащей некоторое кол-во водяных паров, и быстро обжигается при 1100—1200°. При этом Si, благодаря присутствию воды, окисляется до SiO_2, последняя реагирует с MgO, образуя с ней серный стекловидный слой толщиной в несколько . Этот слой хорошо сцепляется с металлом и может подвергаться механич. обработке; термически и химически стоек. Р. Новаковская

25442. **Опасность коррозии уменьшается путем обеспечения облицовки труб. Когер** (Corrosion problems reduced by care in setting of pipe. Koger W. C.), Drilling, 1956, 17, № 8, 101 (англ.)
Наиболее эффективным методом борьбы с коррозией обсадных труб является: 1) цементировка (Ц) до поверхности колонны труб кондуктора; 2) Ц до поверхности эксплуатационной колонны; 3) Ц эксплуатационной колонны в коррозионной зоне с применением промежуточного цементного кольца; 4) изоляция обсадных труб органич. или неорганич. желатиновыми материалами; 5) применение грязевого р-ра с высоким pH. 1-й метод ограничен глубиной. Практич. случаи применения 2-го метода дали большое число повреждений, вызванных, вероятно, плохой Ц или повреждениями цемента сульфатами. 3-й метод имеет практич. применение и заметно дешевле 1-х двух. 4-й метод применяется широко, но в случае его применения следует обращать внимание на возможность усиленного размножения бактерий в желатиновой среде. Последний метод также нашел практич. применение в ряде случаев. В. Притула

25443. **Коррозионностойкие полы. Мор** (Chemical-and corrosion-resistant floors. Mohr Bernard), Corros. Technol., 1956, 3, № 7, 227—231 (англ.)
Коррозионностойкие полы изготовляются из сплошного цементного теста или из кислотостойких кирпичей и плиток на соответствующем вяжущем. Эти футеровки наносятся на подготовленный бетонный, деревянный или железный полы. В некоторых случаях, особенно при применении плиток или кирпичей, между основанием и футеровкой прокладывается еще непроницаемая прослойка. При изготовлении пола только из одного вяжущего применяется асфальтовая замазка, стойкая к к-там и щелочам низких и средних конц-ий. При устройстве кирпичных полов применяются угольные и графитовые кирпичи и плитки, устойчивые к т-ре 340—400° и воздействию большинства к-т, щелочей и р-рителей (кроме сильных окислителей) и керамич. и глиняные плитки, пригодные для к-т любой конц-ии (кроме плавиковой). Они обладают хорошей сопротивляемостью к ударам и абразивным воздействиям. Для скрепления кирпичей и плиток и заделки швов применяются силикатные цементы, стойкие в условиях воздействия сухих паров к-т, к органич. и неорганич. к-там (кроме плавиковой) при любых конц-иях и т-ре до 980°. Применение их для полов ограничено вследствие их слабой стойкости к воде и щелочам. Применение нашли также серные цементы, непластифицированные и пластифицированные (полисульфиды, тиоколы), стойкие к большинству к-т при т-ре до 93°. Обладают повышенной по сравнению с цементами на основе смол стойкостью к окислителям. Мало стойки к щелочам и некоторым р-рителям. Предел прочности на растяжение серных цементов 28,12—45,7 *кг/см²*, адгезия к керамике 10,5—12,3 *кг/см²*. Замазки на основе каучукового латекса стойки к некоторым щелочам и к очень разб. к-там, обладают прекрасной адгезией к глазурованным поверхностям (24,6—35,15 *кг/см²*). Битумные цементы стойки к к-там и щелочам низкой и средней конц-ии, но не пригодны для окислителей и органич. р-рителей и при т-рах $> 60°$. Замазки на основе фенольных смол стойки к минер. к-там, за исключением сильных окислительных. Цементы на основе фурфурольных смол пригодны в 25%-ной HNO_3 и очень медленно разрушаются 35%-ной HNO_3. Стойкость у них к щелочам и органич. соединениям лучше, чем у фенольных. Наилучшей стойкостью обладают фурановые цементы. Они разрушаются только хлором, гипохлоритом натрия, хромовой, азотной к-тами и др. окислителями. Замазки на основе полиэфирных смол стойки к неокисляющим к-там средней конц-ии, а также к разб. хромовой и азотной к-там. Цементы на основе эпоксидных смол стойки к щелочам при комнатной т-ре, к водн. р-рам неокисляющих к-т и их солей. Обладают очень хорошей адгезией к стали, бетону и керамике (предел прочности на растяжение 105,45 *кг/см²*, на сжатие 1104,8 *кг/см²*). Последние два типа цементов могут отверждаться при комнатной т-ре. Т. Фабрикант

25444. Основные условия защиты металлов от коррозии. Блом (Grundbedingungen der Rostverhütung. Blom A. V.), Chimia, 1956, **10**, № 9, 208—214 (нем.)

Более подробно освещен вопрос защиты металлов неметаллич. покрытиями. М. Кристаль

25445. Защита стали от коррозии. Стенберг (Corrosion protection of steel. Sternberg A. G.), Ice Cream. Rov., 1956, **39**, № 10, 138—142; Milk Prod. J., 1956, **47**, № 6, 70—71, 74—75 (англ.)

Покрытия на основе эпоксисмол обладают хим. стойкостью, хорошей эластичностью, адгезией и водостойкостью. Различают 5 основных рецептур красок, в состав которых входят эпоксигруппы: 1) эпоксиэфиры, 2) эпоксиамины, 3) эпоксиполиамиды, 4) эпоксимочевинные и 5) эпоксифенольные смолы. Эпоксиэфиры стойки к детергентам, слабым к-там и щелочам, ароматич. и алифатич. р-рителям. Эпоксиамины обладают прекрасной адгезией, дают светлую блестящую пленку. Отверждение происходит очень медленно при $< 10°$. При нагреве от 60 до 93° отверждение заканчивается за несколько минут. Этот тип эпоксидных красок известен своей стойкостью ко всем р-рителям, за исключением хлорсодержащих. Эпоксиполиамиды отличаются твердостью, прочностью и дают эластичные пленки. Они дают прекрасные, высыхающие на воздухе покрытия, стойкие к к-там, щелочам и другим хим. продуктам. Покрытия на основе эпоксимочевинных смол, стойкие к морской воде и абразивным воздействиям, обладают прекрасной адгезией и цветоустойчивостью, присущей мочевинным смолам. Эпоксифенольные смолы обладают кислото- и щелочестойкостью, эластичностью, хорошей адгезией и твердостью. Отверждение происходит только при т-ре $\sim 204°$. Для придания покрытиям из эпоксисмол большей непроницаемости для водяных паров применяется пигментирование или нанесение подслоя из хромата цинка и нанесение 2-го слоя из в-ва, обладающего наименьшей набухаемостью в воде. Свинцовый сурик и свинцовые белила являются наилучшими пигментами для этой цели. Применимы также алюминий, двуокись титана и окись железа. Т. Фабрикант

25446. Удаление ржавчины и нанесение грунтовочных покрытий для защиты от коррозии колодезных сооружений. Хебберлинг (Entrosten und Grundieren von Brunnenanlagen. Hebberling H.), Bohrtechnik-Brunnenbau, 1956, **7**, № 6, 194 (нем.)

Ржавчину рекомендуется удалять с помощью ацетилено-кислородного пламени, а для грунтовки подводных сооружений применять смесь свинцового сурика с хлоркаучуком или с быстро сохнущими глифталевыми смолами, содержащими $\geqslant 60\%$ жирных к-т. М. Кристаль

25447. Подготовительные работы перед окрашиванием. Шоннеманд (Petticoat pointers. Skjonnemand V.), Master Builder, 1956, **74**, № 6, 104—105, 111 (англ.)

Рассматриваются вопросы качества окраски в зависимости от характера подготовки поверхности и грунтовочного слоя. При окрашивании деревянной поверхности она должна быть полностью очищена от загрязнений и старой краски. Особое внимание следует обратить на удаление с поверхности пыли и влаги. Поверхность смолистых пород дерева нужно промывать р-рителем, напр., ксилолом или керосином. При окраске каменной или цементной поверхности нужно зашпаклевать все неровности и особо тщательно просушить ее. На цементной поверхности особенно трудно создать водонепроницаемое покрытие. Рекомендуется поэтому щелочестойкий праймер применять до окраски. При окраске железной и стальной поверхностей важно применять праймер, замедляющий процесс ржавления, напр., свинцовый сурик или хромат Pb. Большие поверхности целесообразно очищать кислородно-ацетиленовым пламенем; способ дает хорошую очистку, металл при этом нагревается и не требуется осушки покрываемой поверхности. Хорошие результаты дает также пескоструйная очистка и применение «ваш-праймеров». Для очистки цветных металлов применяется грубая наждачная бумага с последующим нанесением «ваш-праймера» для улучшения адгезии покрытия. Т. Фабрикант

25448. Антикоррозионная защита напорного трубопровода Монпеза. Круайер (La protection anticorrosive de la conduite forcée de Montpezat. Croyère M.), Houille blanche, 1956, **11**, № 2, 312—315 (франц.; рез. англ.)

Описание защиты внутренней поверхности напорного трубопровода, уложенного в бетоне. Защите подлежали горизонтальная галерея диам. 2,6 *м* и длиной 600 м, напорный трубопровод диам. 2,3 *м* и длиной 1473 *м*, выводная труба диам. 3,5 *м* высотой 111 *м*. Подаваемая вода имела pH 7—7,5 и была очень агрессивна как для бетона, так и для металла. Наиболее эффективным оказалось покрытие горячей битумной эмалью. В. Притула

225449. Защита стали конструкций от атмосферной коррозии. Милс (The protection of structural steel against atmospheric corrosion. Mills W. G. B.), Paint, Oil and Colour J., 1956, **130**, № 3020, 462—464 (англ.)

Рассматриваются способы защиты стальных конструкций от атмосферной коррозии (К). Указывается, что свинцовый сурик на льняном масле дает весьма удовлетворительные результаты как грунтовка, если защищаемая поверхность хорошо очищена от прокатной окалины и ржавчины. Для предупреждения К стали имеют значения следующие факторы: состав защищаемого металла, конструкция защищаемого сооружения, толщина покрытия, коррозионная среда. Для атмосферной коррозии, в отличие от почвенной и морской, состав защищаемого металла имеет большое значение. Малолегированные стали, хотя также ржавеют, однако образующаяся на них ржавчина более компактна, и это замедляет дальнейшую К. Добавка 0,3% Cu на 50% уменьшает К мягкой стали, а добавка еще 0,1% Cr увеличивает стойкость в 3 раза. Однако на защитное действие окраски состав оказывает небольшое влияние. Для уменьшения К конструкции существенно, чтобы при ее проектировании учитывалась необходимость избегать создания зон, где могла бы собираться влага, а также контакта разноименных металлов. Миним. толщина окраски стальных конструкций не должна быть меньше 0,12 *мм*. Так как толщина отдельного слоя масляной краски равна 0,04—0,05 *мм*, необходимо по крайней мере 3 слоя краски. Срок работы покрытия находится в прямой зависимости от толщины слоя. Установлено, что К не имеет места в атмосфере с относительной влажностью в 70%. В. Притула

25450. Защита от коррозии ротационных диффузионных аппаратов лако-красочными покрытиями. Чумаков А. Ф., Макаренкова Л. А., Сахарная пром-сть, 1956, № 5, 25—27

Описана защита ротационных диффузионных аппаратов на сахарном з-де им. Артема покрытиями на основе перхлорвиниловой смолы и янтаря, на основе битума и растительных масел и на основе сополимера хлорвинила и винилиденхлорида. В качестве пигмента добавлялась Al-пудра. Агрессивной средой является свекловичный сок, содержащий органич. к-ты. Удовлетворительно стойкими, выдержавшими 2 производственных сезона, оказались многослойные покрытия на основе перхлорвиниловой смолы (грунтовка марки

ХСЭ-26 и лак марки ХСЛ с Al-пудрой и без нее) и на основе сополимера хлорвинила и винилиденхлорида (грунтовка ХС-04 и лак ХС-74), выдержавшие испытание в течение 35 суток. Т. Фабрикант

25451. Свинцовые краски для защиты от коррозии. Хебберлинг (Werden die Bleifarben im Rostschutz «entbehrlich»? Hebberling Hans), Werkstoffe und Korrosion, 1956, **7**, № 8-9, 433—435 (нем.; рез. англ., франц.)

Указывается на преимущества свинцовых красок по сравнению с другими методами защиты металлич. поверхности от коррозии. Свинцовые краски обладают хорошим сцеплением с поверхностью металла, создают в покрытии высокое pH, защищают металл электрохимически и вызывают образование защитных пленок из соединений Pb на катодных и анодных участках металла. Защита стальных сооружений от атмосферной коррозии может быть осуществлена покрытием металла двумя слоями грунта, содержащего свинцовый сурик, и затем двумя слоями свинцовых белил. В качестве подслоя для краски, помимо алифы из льняного масла, могут применяться глифталевые смолы, содержащие 60% жирных к-т. М. Кристаль

25452. Антикоррозионные краски, пигментированные металлическим свинцом, для покрытий, эксплуатируемых в морских условиях. I. Серридж (Metalic lead pigment for marine anti-corrosion paints (I). Surridge J. R.), Corros. Prevent. and Control, 1956, **3**, № 6, 39—40 (англ.)

Указывается, что масляные краски, пигментированные порошкообразным Pb, сравнительно недавно стали применяться для окраски стальных сооружений, подвергаемых воздействию морской воды, в целях защиты их от коррозии. Пигмент представляет собой очень тонкоизмельченный чистый металлич. Pb со средней величиной частиц $< 0{,}0013$ *мм.* Предполагаемый механизм защиты стали состоит в том, что благодаря более отрицательному электродному потенциалу Pb, находящемуся в порошкообразном состоянии, он подвергается коррозии и тем самым предохраняет от коррозии сталь. Однако практич. данные говорят о том, что механизм защиты металлич. Pb-красками не отличается от защиты Pb_3O_4. Защитные свойства красок с металлич. Pb-пигментом оказались лучшими, чем с Pb_3O_4 или другими красками при проверке их в одинаковых условиях. Хорошая подготовка поверхности, однако, и в этом случае сохраняет свое важное значение. Т. Фабрикант

25453. Испытание виниловых красок в эксплуатационных условиях на новом учебном судне «Сиодзимару». Накасима (汐路丸に於けるビニール船底塗料の實驗. 中島保司), 日本船舶海學會誌, Нихон кокай гаккайси, J. Naut. Soc. Japan, 1956, № 14, 109—121 (япон.; рез. англ.)

Испытание показало, что краски хорошо предохраняют от обрастания, но несколько менее надежны в местах сварки и более подвержены влиянию атмосферы, чем масляные краски. В. Левинсон

25454. Возобновление облицовки водопроводных линий на месте. Аткинсон (The re-lining of water mains in situ. Atkinson Alan), J. New England Water Works Assoc., 1956, **70**, № 2, 111—162 (англ.)

Описаны различные способы прочистки, очистки и восстановления внутренней облицовки водопроводных линий на месте их укладки. Рассматриваются специфич. условия коррозии на водопроводных линиях, возникающие вследствие воздействия мягкой воды, хлоридов и блуждающих токов. Сульфатовосстанавливающие и железобактерии также часто считаются причиной коррозии Fe. Опасным является возникновение наростов и забивка водопроводов. Последнее явление уменьшает, а иногда и полностью прекращает течение воды в трубопроводе. В зарастании большую роль могут играть сульфатовосстанавливающие и железобактерии. Для предупреждения зарастания применяются различные покрытия, главным образом битумные и цементные. Методами борьбы с зарастанием являются прочистка линии без возобновления покрытия или облицовки, прокладка новых линий взамен заросших старых. При прочистке линий пропускная способность их обычно восстанавливается на 80—90%, однако вскоре наблюдается новое зарастание. После очистки имеет место также окрашивание воды. Поэтому более эффективным после прочистки является восстановление внутренней облицовки линий. Как показали методы, разработанные в Австралии, Англии и США, эта облицовка может быть рационально выполнена на месте укладки линии. Очистка линий на месте может быть выполнена различными методами. Для внутренней облицовки после прочистки применяется ряд спец. методов, разработанных в разных странах. Так, известен эрик-процесс, при котором осуществляется прочистка скребками и после этого электроосаждение битума из эмульсии. Трубопровод заполняется битумной водн. эмульсией, в которую вводится медный электрод, присоединяемый к отрицательному полюсу генератора, в то время как положительный полюс присоединен к трубе. «Сталуорт» процесс заключается в прочистке и облицовке битумом путем пневматич. разбрызгивания и затем разравнивания щетками. Облицовка выполняется в два слоя. Исследования показали восстановление пропускной способности линии после применения этого процесса на 82% от начальной. Тэт-процесс, применявшийся в Австралии и Англии, заключается в прочистке и облицовке цементным р-ром механич. путем. Центрилайн-процесс заключается в прочистке и нанесении центробежным способом облицовки из цементного р-ра при помощи машины спец. конструкции, двигающейся внутри трубы. Прелоуд-процесс заключается в прочистке и пневматич. нанесении облицовки из цементного р-ра. В Англии поверх цементного слоя накладывалось при этом методе еще битумное покрытие. Облицовка водопроводов на месте осуществлялась при помощи описанных выше методов в Англии, Ирландии, США, Канаде, Франции, Голландии, Швейцарии, Нигерии и Австралии. В. Притула

25455. Антифризы, коррозия и выпаривание. Тернер (Anti-freeze, corrosion and evaporation. Turner T. Henry), Corros. Prevent. and Control., 1956, **3**, № 7, 29 (англ.)

Проведенные автором испытания показали, что в антифризе состава 10 ч. воды и 2 ч. гликоля, содержащего замедлитель коррозии, не наблюдается разрушения железных изделий. М. Кристаль

25456. Применение органических замедлителей коррозии при переработке нефти. Фиск, Мерниц (Use of organic corrosion inhibitor in refining processes. Fiske Charles, Mernitz Paul), Corrosion, 1956, **12**, № 7, 60—63, discuss. 63—64 (англ.)

Результаты производственных испытаний показали, что добавка при переработке нефти в агрессивные среды аммиака и доведение pH до 8 и выше не обеспечивает достаточной защиты от коррозии оборудования нефтеочистительного з-да. Эффективная защита может быть осуществлена при дополнительном введении органич. замедлителя коррозии (состав его не приведен). pH при этом должен поддерживаться равным 6,5—7,5. М. Кристаль

25457. Защита от коррозии. Хофер (Corrosion- a tough production problem. Hofer Roy), Purdue Engr, 1956, **51**, № 8, 34—35, 75, 78, 89 (англ.)

Указывается, что эффективным и экономически выгодным способом защиты от коррозии оборудова-

ния газовых скважин является введение в них замедлителей коррозии (ЗК), в частности хроматов и органич. ЗК. К последним относятся нафтеновая к-та, контол 115, корбон, CS_2 и др. Хроматы могут вводиться в скважины в виде солей или р-ров. Конц-ия их должна поддерживаться равной 200—400 ч. на 1 млн. ч. воды с тем, чтобы конц-ия Fe в воде не превышала 5 ч. на 1млн. ч. воды. Для предотвращения образования осадка и забивки им труб рекомендуется вводить в скважину щелочь и поддерживать pH равным 7. Если в воде из скважины содержатся хотя бы следы солей Ba или Sr, то одновременно с хроматами рекомендуется вводить метафосфат. Наиболее эффективная защита в этом случае осуществляется при pH 5—7. Хроматы не защищают металл от коррозии, если в скважине присутствуют H_2S или другие соединения, обладающие восстановительными свойствами. Указывается, что при введении органич. ЗК требуется тщательный контроль за их конц-ией, так как при недостаточном их кол-ве скорость коррозии металла возрастает. М. Кристаль

25458. Линейно-избирательная коррозия азотированной стали серной кислотой, содержащей присадки. Балезин С. А., Ратинов В. Б., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 5, 903—904

Изучалась линейно-избирательная коррозия стали (ЛИК) в 0,5—4,0 н. H_2SO_4 в присутствии присадок, замедляющих катодный процесс (KJ; $(C_6H_5)_4PBr$; $(C_6H_5)_4PJ$), и присадок, замедляющих анодный процесс (моноэтаноламин, пиридин, 1-диэтиламин, 5-аминопентан). Катодные присадки хуже защищают сталь от возникновения отдельных очагов коррозии и дают сильнее выраженный эффект ЛИК у границ полифазного контакта с диэлектриком. Для общей защиты металла и резкого снижения неравномерности коррозии рекомендовано одновременное введение в р-р катодных и анодных присадок. А. Шаталов

25459. Борьба с коррозией в конденсатных системах. Дальбке (Corrosion in condensate system can be controlled. Dalbke R. G.), Power Engng, 1956, **60**, № 8, 89—91, 134 (англ.)

Указывается, что основными причинами коррозии конденсатопроводов являются растворенные в конденсате O_2 и CO_2. Кислородная коррозия (К) имеет язвенную форму, а скорость ее зависит от конц-ии O_2 в конденсате и не зависит от расхода последнего. Углекислотная К встречается наиболее часто и вызывает общее уменьшение толщины стенок конденсатопровода или образование «канавок»; скорость ее пропорциональна конц-ии CO_2 и расходу конденсата. При содержании в паре < 5 *мг/кг* CO_2 К конденсатопроводов не велика; при растворении в конденсате половины этого кол-ва CO_2 pH его снижается до 5,9. При pH $> 5{,}9$ К определяется конц-ией O_2 в конденсате, а при pH $< 5{,}9$ — конц-ией CO_2 и скоростью движения воды в трубопроводе. Для предотвращения углекислотной К конденсатопроводов применяются аммиак, нейтрализующие и пленкообразующие амины. Аммиак вводится в виде газа или нейтр. солей, выделяющих NH_3 в котле. Из нейтрализующих аминов наиболее часто применяют морфолин и циклогексиламин. Эти амины пригодны при малой конц-ии CO_2 в паре. Пленкообразующие амины образуют пленку на поверхности металла; их дозировка не зависит от содержания CO_2 в паре. Они более пригодны для крупных станций с разветвленной системой длинных конденсатопроводов и в отличие от нейтрализующих аминов предотвращают также и кислородную К металла. Пленкообразующие амины можно дозировать в питательный трубопровод после термич. деаэратора, непосредственно в котел, а также в паропровод. Средняя дозировка (2 *мг/кг*) зависит от степени агрессивности среды. В связи с разрыхлением и удалением «старых» продуктов К под действием пленкообразующих аминов начальная дозировка последних должна составлять 0,5—1 *мг/кг* и лишь постепенно повышаться до нужной величины. А. Мамет

25460. Сообщение о борьбе с коррозией, сделанное Главному союзу холодильной промышленности Франции и Французского Союза. Петрококино, Фраш (Causerie sur la lutte contre la corrosion prononcée au Syndicat Général de l'industrie frigorifique de France et de l'Union Française. Pétrocokino D., Frasch J.), Corros. et anticorros., 1956, **4**, № 7, 246—251 (франц.)

Указывается на особое значение для холодильной пром-сти изменения физ.-хим. факторов во времени. Основной проблемой для холодильной пром-сти является решение проблемы катодной защиты и поверхностных покрытий. Обсуждается также роль замедлителей коррозии в борьбе с агрессивным действием рассолов. Т. Шалаева

25461. Попытки кооперирования предприятий, осуществляющих катодную защиту. Гамильтон (Cathodic protection: a cooperative endeavor. Hamilton Hugh L.), Gas Age, 1956, **117**, № 9, 40—43, 46—50 (англ.)

Рассматриваются вопросы осуществления катодной защиты подземных сооружений и устранения вредного влияния катодной защиты на соседние подземные сооружения путем кооперирования предприятий, эксплуатирующих эти сооружения, и выгоды совместной защиты этих сооружений. Приводятся 4 случая катодной защиты, в которых имело место вредное влияние токов защиты на соседние сооружения. Даются схемы защищаемых линий, расположение соседних подземных трубопроводов и т. д. Приводятся данные об общей силе тока защиты, величине потенциалов в различных точках, значениях ур-ния для силы тока в отдельных междутрубопроводных соединениях и др. Дается поляризационная кривая, определяющая необходимые условия защиты. В. Притула

25462. Катодная защита от коррозии подземных сооружений. Коппи (Protezioni catodiche contro le corrosioni di strutture interrate. Coppi Enzo), Elettrificazione, 1956, № 6, Elettrochimica, 41—43 (итал.)

Приведены основные положения защиты подземных сооружений от коррозии и схемы принудительного дренажа, поляризованного дренажа, вентильного дренажа. В. Притула

25463. Катодная защита. Шанкс, Роведдер (Where cathodic protection works. Shanks F. W., Rohwedder J. L.), Engng News-Rec., 1956, **156**, № 11, 33—34, 36 (англ.)

Описание катодной защиты металлич. конструкций плотины, подвергавшейся воздействию речной воды, **имевшей уд. сопротивление** $\sim$**3000** ***см·см,*** при содержании главным образом бикарбоната Ca. Первоначально для катодной защиты устанавливали удаленные аноды, расположенные на расстоянии до 91,5 *м*. Однако из-за больших нерациональных утечек тока эти аноды были затем расположены у защищаемых щитов плотины. В этом случае утечки тока из защитной цепи составляли $\leqslant 15\%$ от общего кол-ва. Материалом для анодов служили малоуглеродистая сталь, нержавеющая сталь, графит и Mg. Последний применялся только как гальванич. анод. Наиболее экономичными были признаны графитовые аноды. Допустимая плотность на графитовом аноде была принята в 3,23 *а/м²*. Кроме того, применялись аноды из кремнистого чугуна с содержанием Si в 14%. Размеры анодов брались такими, чтобы обеспечить сопротивле-

ние защитной цепи в пределах от $^3/_4$ до 2 *ом*. Плотность защитного тока считалась достаточной в 21,5 *ма/м²* для голой поверхности стали, находящейся в сравнительно спокойной воде. Сначала применялась повышенная плотность защитного тока, равная 43—54 *ма/м²*, причем для обеспечения защиты считалось достаточным изменение потенциала в отрицательную сторону на 0,2 *в* против естественного при измерениях по медносульфатному неполяризующемуся электроду. Контроль защиты проводился также по визуальному осмотру с фиксированием образования карбонатной пленки на металле и отсутствию видимой коррозии. Отмечается, что правильно контролируемый защитный ток не только не вреден для виниловых и фенольных красок, но даже улучшает их состояние. В. Притула

25464. Электрохимическая характеристика алюминиевых протекторных сплавов. Сплавы алюминий — цинк — магний. Трифель М. С., Сейфер А. Л., Синицина Ю. Е., Азәрб. ССР элмләр Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзербССР, 1956, № 5, 43—48 (рез. азерб.)

Электрохимическое исследование свойств сплавов системы Al — Zn — Mg показало, что для протекторной защиты морских сооружений от коррозии наиболее эффективны сплавы Al с 5—15% Mg и 5—10% Zn. Протекторы, изготовленные из таких сплавов, в воде Каспийского моря обнаружили высокую коррозионную стойкость, их уд. токоотдача имела порядок 2500—2800 *а-ч/кг*. Установившееся значение потенциала при анодной поляризации на 100—150 *мв* ниже защитного потенциала стали в морской воде, который авторы принимают равным 600 *мв*. Наложение анодного тока понижало саморастворение протектора (положительный разностный эффект). Двойные сплавы Al — Mg, Al — Zn не обладали такими свойствами. А. Шаталов

25465. Из опыта защиты корпусов судов от коррозии. Финкель Г., Мор. флот, 1956, № 8, 14—15

Результаты осмотра в доках ~ 80 судов Дальневосточного бассейна показали, что ~ 90% этих судов имело окраску корпуса из 3 слоев кузбасского лака и 2 слоев необрастающей краски. Подводная часть остальных судов имела окраску из слоя свинцового сурика, 2 слоев краски НИВК-1 и 2 слоев необрастающей краски. Очистка производилась вручную металлич. щетками. Самоходные суда защищались Zn-протекторами. Установлено, что у большинства судов с наибольшим междудоковым периодом (5—10 лет) были сильно разрушены заклепки и кромки листов, особенно на скулах. Основными районами коррозии во всех случаях была переменная ватерлиния. Автор считает, что покрытия свинцового сурика и кузбасского лака не могут обеспечить полной и надежной защиты стальных корпусов даже при ежегодном доковании судов. Защитные свойства этинолевого покрытия оказались значительно выше. Установлено также, что интенсивность коррозии судовых корпусов значительно понижается при ежегодном доковании судов. Суда, стоящие на месте, коородируют менее интенсивно, чем те, которые часть времени находятся в движении. Было замечено, что стыковые сварные швы наружной обшивки корпусов корродируют быстрее, чем сама обшивка и пазовые швы. Осмотренные суда имели протекторную защиту Zn в зоне гребных винтов. На 8 судах протекторы были установлены и на боковых килях. Поверхность всех протекторов, снятых с судов, была покрыта слоем углекислых солей толщиной от 1—2 до 4—5 *мм*, вследствие чего они не обеспечивали защиту корпуса. Отсюда был сделан вывод о том, что эффективность Zn-протекторной защиты корпусов не отвечает предъявляемым к ней требованиям. В. Притула

25466. Об измерениях потенциалов на подземных газопроводах. Маховер Е. С., Дубровская Э. В., Газ. пром-сть, 1956, № 8, 14—18

Приведены результаты электроизмерений на стальных подземных газопроводах. Указывается, что теоретич. расчет потенциала медносульфатного электрода по ур-нию Нернста + 0,303 *в* при практич. измерении в лабор. условиях дал величину в +0,310 *в*. Проведенные пробные измерения потенциала стали по неполяризующемуся медносульфатному электроду показали, что э. д. с. пары медносульфатный — стальной электроды в различных электролитах и грунтах значительно отличаются друг от друга. В грунтах имеют место более стабильные величины. Так, в песке, засолоненном песке и песке с примесью кокса начальная э. д. с. составляла — 0,550 *в*, в суглинке соответственно в среднем 0,655 *в*; в шлаке и коксе потенциалы значительно сдвигаются в положительную сторону, достигая величины +0,060 *в*. Величина потенциала стального электрода в различных средах (вследствие поляризации) изменялась от +0,370 *в* до —0,400 *в*, при полевых измерениях эти границы оказались еще большими: от +0,647 *в* до —0,485 *в*. При полевых измерениях в грунтах среднее значение потенциала стальных образцов оказалось равным —0,350 *в*. Отсюда разность потенциалов стальной — медносульфатный электроды была найдена равной — 0,660 *а*, что несколько больше обычно приводимой в литературе величины в —0,550 *в*. В результате проведенных измерений внешнего сопротивления измерительной цепи на 20 подземных газопроводах города было установлено, что сопротивление растеканию измерительного электрода составляет 98,5—99,9% внешнего сопротивления измерительной цепи, при диаметре пористого дна медносульфатного электрода в 42 *мм*. Сопротивление растеканию газопровода изменялось в пределах от 0,3 до 3 *ом*. Сопротивление растекания стального электрода изменялось от 18 до 700 *ом*, а медносульфатного электрода от 70 до 1000 *ом*. В. Притула

25467. Кабели и провода. Дейвис (Cables and wires. BICC research. Davies R. L.), Corros. Technol., 1956, **3**, № 6, 181—184 (англ.)

Обзор работ коррозионной лаборатории Британской компании по изготовлению кабелей. Указывается, что большинство работ имеет прикладной характер, которые проводятся по 3-м разделам: подземной коррозии (К), атмосферной К и биологич. и микробиологич. К. Ускоренные испытания могут имитировать морские, тропич. и индустриальные условия. Имеются площадки для натурных испытаний. Установлено, что число ежегодных повреждений обычных кабелей с Pb-оболочкой составляет 1 на 1600 *км* общего протяжения. Причиной этих повреждений является почвенная К, блуждающие токи и биологич. активность некоторых организмов. Представляют интерес натурные испытания кабелей с Al-оболочкой, получивших за последнее время заметное распространение. В этой лаборатории изучалась К Pb-оболочки термитами и белыми муравьями, а также стойкость Al-оболочек кабелей в условиях контакта с цементом и бетоном, стойкость различных защитных материалов, работающих в условиях электрифицированных ж. д. Изучение растрескивания фарфоровых изоляторов показало, что это явление было вызвано продуктами К на Pb-оболочке стальных крючьев. В. Притула

25468. Определение коррозионной стойкости методом микроскопического исследования. Скотт (Predicting corrosion resistance by microscopic examination. Scott John H.), Metal Progr., 1956, **69**, № 3, 79—80 (англ.)

Метод быстрого определения коррозионной стойкости нержавеющей стали заключается в том, что испы-

туемый образец стали подвергается электролитич. травлению в 10%-ной щавелевой к-те с последующим просмотром образца под микроскопом. Травление в течение 1,5 мин. вызывает образование карбидов вокруг зерен. Длительность всего определения 2—3 мин. Метод проверен только на стали типа 304 L.
Р. Новаковская

25469. Новый метод циклических испытаний для изучения атмосферной коррозии. Нусдорфер, Уайт (A new atmospheric cycling test for corrosion study. Nussdorfer T. J., White D. O.), ASTM Bull., 1956, № 214, 61—65 (англ.)

Предложен новый метод изучения атмосферной коррозии в условиях, воспроизводящих суточные колебания т-ры и относительной влажности (ОВ), состоящий в том, что т-ра и ОВ поддерживаются постоянными, а т-ра изучаемых образцов в течение 6-часового цикла изменяется по следующему режиму: 1) нагревание от т-ры точки росы 29,4° при 50% ОВ до 42,2°, время полного испарения влаги с поверхности образцов равно 1 час; 2) «сухой» период — 2 часа при т-ре 42,2°; 3) охлаждение до 29,4°, конденсация влаги на поверхности образцов — 1 час; 4) «влажный» период 2 часа при т-ре точки росы. В камере производилась слабая принудительная циркуляция воздуха, при необходимости с добавкой летучего замедлителя коррозии. Отмечается совпадение результатов, полученных таким методом, с данными испытаний на атмосферную коррозию в естественных условиях.
А. Шаталов

25470. Усовершенствованный капельный метод испытания на коррозию. Раджагопалан, Кханна (An improved water-drop corrosion test. Rajagopalan K. S., Khanna V. P.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B — C) **15**, № 6, 316—319 (англ.)

Описан динамич. метод лабор. оценки эффективности замедлителей коррозии (ЗК) в масляных системах, в которых вода, загрязняющая масло, собирается в виде капель (гидравлич. оборудование, резервуары, приборы и т. д.). Метод дает значительно более воспроизводимые результаты, чем аналогичный статич. способ Бэкера. Согласно предлагаемому методу, 2 опытных стальных образца (75 × 25 × 1,5 *мм*), имеющих по 5 углублений (диам. 10 *мм*, глубина 1,5 *мм*), в которые пипеткой вводятся капли воды, после очистки бензином и ацетоном и выдержки в эксикаторе, помещаются в чашку Петри (диам. 150 *мм*) и заливают испытуемым маслом, слой которого над образцами составляет 137 *мм*. Чашка помещается в термостат, и масло в ней перемешивается пропеллерной мешалкой (170 об/мин). Эффективность ЗК, введенного в масло, оценивается по времени появления первых очагов ржавления. Приведены результаты испытания по данному методу 8 различных ЗК.
А. Мамет

25471. Контроль коррозионного состояния аппаратуры на действующих установках. Брэдли (Processing plants controlling corrosion. Bradley Bryant W.), Petrol. Engr, 1955, **27**, № 10, C-58 — C-62, C-64 (англ.)

Пользуясь спец. звуковым прибором («аудиомер») для определения толщины металла и устанавливая содержание Fe в стекающей воде на различных участках аппаратуры, применяемой для переработки нефтяного газа, можно составить достаточно точную картину о состоянии установок и выявить наиболее опасные с точки зрения коррозии места. Приведены примеры, показывающие, насколько данные, полученные при помощи этих методов, соответствуют результатам непосредственного осмотра аппаратуры.
И. Левин

25472. Метод определения стойкости против коррозионного растрескивания. Дейна, Делонг (Stress-corrosion cracking test. Dana A. W., Delong W. B.), Corrosion, 1956, **12**, № 7, 19—20 (англ.)

Описан метод определения стойкости против коррозионного растрескивания аустенитных нержавеющих сталей применительно к условиям работы этих сталей в контакте с термоизоляционными материалами, иногда содержащими хлориды. U-образный образец соприкасается с изоляционным материалом, который, как фитиль, передает воду из сосуда к поверхности образца. Если изоляционный материал содержит хлориды, они выщелачиваются водой. На поверхности образца вода испаряется, и конц-ия хлоридов увеличивается. Т-ра на границе металл- изоляция поддерживается при помощи спец. подогревателя. С небольшим изменением метод может быть использован и для испытания аустенитных нержавеющих сталей, применяющихся для теплообменников, подвергающихся воздействию охлаждающей воды, содержащей хлористые соли.
И. Левин

25473. К вопросу стандартизации ускоренных коррозионных испытаний. Бартонь (K otázce normalisace urychlených korosních zkoušek. Bartoň Karel), Normalisace, 1956, **5**, № 8, 174—177 (чеш.; рез. англ., русс.)

Описан ускоренный метод испытаний на атмосферную коррозию, разработанный Чехословацким Исследовательским институтом по защите материалов, пригодный для всех металлов и основанный на том, что наиболее существенным фактором, ускоряющим атмосферную коррозию, является SO_2. Опытная камера из органич. стекла обогревается паром, которым доводится т-ра воды на дне камеры до 55°. Для поддержания постоянной т-ры служил контактный термометр. К воздуху, насыщ. парами воды при т-ре 35°, два раза в день подавалась SO_2 в кол-ве, обеспечивающем конц-ию над р-ром 0,001 об.%, путем добавки к воде на дне камеры р-ра H_2SO_3 из расчета конц-ии SO_2 0,03 *г/л*. Показаны преимущества предлагаемого метода по сравнению с существующими.
Я. Лапин

25474. Морские коррозионные станции за рубежом. Нейман Д. С., Судостроение, 1956, № 6, 42—44

С целью разработки наиболее эффективных мероприятий по борьбе с морской коррозией и коррозией в атмосферных условиях в капиталистич. странах построены испытательные станции, расположенные на побережьях морей и океанов. На этих станциях производятся стендовые испытания образцов различных материалов в разнообразных условиях. Напр., в США на одной коррозионной станции, построенной в 1935 г., имеются 3 стенда для испытания образцов в условиях: брызг воды, в проточной воде и при постоянном и переменном погружении и др. Вместимость стендов от 2000 до 6000 образцов. На наиболее мощной станции (США) имеются стенды для испытания крупных агрегатов, трубопроводов, арматуры, теплообменников, аппаратов, пожарных насосов высокой производительности и др. На основании проведенных стендовых работ подобраны материалы, увеличивающие срок службы судовых механизмов, конструкций и др.
Р. Новаковская

25475 П. Сплав, стойкий к газовой коррозии под действием V_2O_5. Фитцер, Юван, Шваб (Verwendung von Legierungen zur Oberflächenveredelung von Gegenständen, die bei hohen Temperaturen, insbesondere gegen Vanadinpentoxyd widerstandsfähig sein sollen. Fitzer Erich, Juvan Hugo, Schwab Johann) [Schoeller-Bleckmann Stahlwerke A.-G.]. Австр. пат. 182588, 11.07.55 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 16, 10828 (англ.)]

Патентуется сплав для деталей, работающих при высокой т-ре и подвергающихся воздействию окислов, содержащихся в остатках от сгорания жидкого топлива, в основном V_2O_5. Сплав имеет состав (в %): C 1;

Cr 10—45, Si 4—11, Ni до 30, Fe — остальное, Mn, S, P — примеси. Оптимально 15—35% Cr, 8—11% Si, 10—25% Ni, Cr и (или) Si могут быть частично или полностью заменены Al, и сплав может содержать также (в %): W до 5, Mo до 5, V до 2, Ti до 2, Ta до 5, Nb до 5, B до 0,5, Co до 20, содержание этих элементов в отдельности или вместе до 20%. М. Мельникова

25476 П. Состав для предотвращения образования осадка и коррозии оборудования нефтяных скважин. Кор, Джонс (Composition for preventing deposition and corrosion in oil well equipment. Core Clark D., Jones Edward N.) [Texas Acidizers, Inc.] Канад. пат. 512605, 3.05.55

Патентуется состав для предотвращения образования осадка и коррозии оборудования нефтяных скважин: 4—45 вес.% 40%-ного водн. р-ра арсенита щел. металла, 4—45 вес.% гексаметафосфата щел. металла с добавкой эмульгатора изопропилнафтилсульфонат Na, дигексилсульфосукцинат Na, диамилсульфосукцинат Na, диизобутилсульфосукцинат Na. А. Шаталов

25477 П. Предотвращение коррозии в процессе дистилляции углеводородов (Prevention of corrosion during the distillation of hydrocarbons) [Yorkshire Tar Distillers]. Англ. пат. 729872, 11.05.55

В целях предотвращения коррозии оборудования в процессе дистилляции нефти после кислотной очистки, перегонка производится в присутствии небольших кол-в NaOH, добавленного в виде тонкодиспергированного гидратированного порошка (52—84% NaOH) в таких жидкостях, как ксилол, который не является р-рителем для щелочи, но смешивается с нефтью, обладающей кислыми свойствами. Диспергирование осуществляется нагреванием щелочи с жидкостью до тех пор, пока щелочь не расплавится, и путем последующего энергичного размешивания или ультразвуковой обработкой. Могут быть добавлены смачивающие в-ва, напр. 267 ч. едкого натра (75% NaOH; т. пл. 75°), нагреваются при 85° в стальном сосуде с 126 ч. ксилола. Добавляется олеиновая к-та (3 ч.) и синтетич. смачивающее в-во (1,5 ч.); смесь энергично перемешивается в течение 10 мин.; затем охлаждается и смешивается с дополнительным кол-вом ксилола до получения дисперсии, содержащей 50 *г* NaOH в 100 *мл* среды. При дистилляции промытой к-той нефти вышеупомянутая среда добавляется из расчета 0,1 *г* NaOH на 100 *мл* загрузки. Дистиллат был собран в 4 фракции, которые имели нейтр. или щел. р-цию (благодаря аммиаку). Приведен также способ получения бензойной к-ты из нефтей, содержащих бензонитрил. В. Лукинская

См. также: Теоретич. вопр.: растворение стали в неорганич. кислотах 22504. Защита от коррозии: обработка воды 24087; метод определения коррозионности масел 24303; применение пластмасс для упаковки 24753. Эпоксидные смолы в защитных покрытиях 24854, 24855. Каменноугольный лак для защиты от коррозии 24863. Защитные покрытия из синтетических смол 24874, 24876

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы: *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

25478. Генерация и применение ультразвука.— (Production et applications des ultrasons.—), Mesures et contrôle industr., 1956, **21**, № 231, 583—588 (франц.)

Рассматриваются способы генерации ультразвука механич., электромеханич. и пьезоэлектрич. методами и области его применения, в частности для экстракции, приготовления тонких дисперсий, дегазации жидкостей и ускорения некоторых р-ций. К. Сакодынский

25479. Дополнительные данные для расчета. Удельный вес жидкостей при различных температурах. Осберн (More data to aid design — liquid densities over temperature range. Osburn James O.), Chem. Engng, 1956, 63, № 3, 196—198 (англ.)

Приведена номограмма для определения плотности жидкостей при различных т-рах со средней погрешностью 1,7%. В. Реутский

25480. Структурные особенности потока и закон гидравлического сопротивления трения в горизонтальных трубах при движении газо-жидкостных смесей (случай плоского движения вязкой жидкости). Шваб В. А., Сб. науч. тр. Томский электромехан. ин-т инж. ж.-д. трансп., 1956, **22**, 205—228

На основе приближенной теории плоского ламинарного потока газо-жидкостной смеси было рассмотрено воздействие гравитационного поля на структуру потока в трубах, установлены условия, определяющие смещение газового потока относительно оси и условия образования раздельного течения. Было получено ур-ние, определяющее границу перехода от спокойного раздельного течения смеси к новой структуре потока, дальнейшее развитие которой приводит к пробково-пузырьчатому режиму; установлена зависимость для определения сопротивления трения при ламинарном движении смеси в горизонтальных трубах, а также влияние структуры потока на это сопротивление. В результате анализа зависимости, определяющей закон сопротивления трения при пробково-пузырьчатой структуре потока, было показано, что влияние смещения пузырей в горизонтальном потоке относительно оси симметрии на величину гидравлич. сопротивления трения чрезвычайно мало, вследствие чего был сделан вывод об идентичности сопротивления в горизонтальных и вертикальных трубах. Путем сопоставления указанной зависимости с аналогичной зависимостью для турбулентного потока в круглых трубах, полученной ранее (Шваб В. А., Труды ТЭМИИТа, 1948, **14**; 1949, **15**; 1951, **17**), было установлено, что форма полученной зависимости универсальна по отношению к любому режиму движения и любой форме сечения трубы. В. Реутский

25481. О гидравлическом сопротивлении некоторых новых насадочных тел. Кисельников В. Н., Успенский В. П., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 5, 103—114

Предложены новые насадочные тела, представляющие собой шарики с тремя взаимно перпендикулярными каналами диам. в 2,8 раза меньшим диаметра шарика, и ребристые шарики с центральным каналом, образованные 12 примыкающими друг к другу ребрами. Уд. поверхность этих насадок больше, чем керамич. колец соответственно на 44,3 и 56% при упорядоченной укладке и на 36,5 и 61,5% при неупорядоченной. Экспериментально определено гидравлич. сопротивление указанных выше сухих насадок диам. $\sim$ 25 *мм* при скоростях воздуха от 0,4 до 3,6 *м/сек*.

Для области значений Re от 400 до 5000 найдена зависимость коэфф. сопротивления указанных шаровых насадок, а также керамич. колец, в зависимости от Re. Показано, что насадка из ребристых шариков имеет, примерно, вдвое меньший коэфф. гидравлич. сопротивления при одинаковом значении Re при неупорядоченной укладке и в 1,7 раза меньший при упорядоченной по сравнению с насадкой из керамич. колец. В. Коган

25482. Движение гранулированного материала сквозь круглые отверстия. Франклин, Джохансон (Flow of granular material through a circular orifice. Franklin F. C., Johanson L. N.), Chem. Engng Sci., 1955, **4**, № 3, 119—129 (англ.; рез. франц.)

25483. Гидроциклон. I. Горэнеску (Hidrociclonul (I). Gorănescu W.), Rev. chim., 1956, **7**, № 9, 535—541 (рум.; рез. русс., нем.)

Рассмотрена теория извлечения твердых частиц из взвеси в гидроциклонах. Дана классификация гидроциклонов и их расчет, который основан на применении таблиц, составленных на основании интерполяции эксперим. данных. Г. Фонарева

25484. Гидроциклонные классификаторы в Моренси. Папин, Барр (Cyclone classifiers at Morenci. Papin J. E., Barr R. C.), Mining Congr. J., 1956, **42**, № 8, 61—63 (англ.)

Описываются давшие положительные результаты опыты использования гидроциклонов диам. 508 и 762 *мм* (производительность 1830 *т/сутки* по сухому концентрату) в качестве классификаторов в циклах первичного и вторичного размола обогатительной ф-ки в Моренси. Отмечено значительное абразивное изнашивание нижней части конуса гидроциклона и ротора насоса. Гуммирование конуса гидроциклона и покрытие твердым сплавом ротора насоса увеличили срок их службы. Ю. Скорецкий

25485. Улучшение свойств глин при обработке в гидроциклоне. Кёлер (Tonveredlung durch Aufbereitung im Hydrozyklon. Köhler Richard), Z. angew. Geol., 1956, **2**, № 1, 33—38 (нем.)

Отмечаются успешные результаты опытов по обогащению каолинитовых глин в гидроциклоне. В результате обогащения улучшаются физ. свойства каолина и повышаются возможности его использований для технич. целей. С. Каган

25486. Теория фильтрации. Шенитзер (Contribution to the theory of filtration. Sjenitzer F.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1955, **33**, № 4, 289—302 (англ.)

Даны основные сведения о процессе фильтрации. Рассмотрена непрерывная фильтрация на вращающемся барабанном фильтре; указано, что степень промывки в этом случае недостаточна, вследствие недостаточной продолжительности стадии промывки. Посредством смешения части фильтрата с суспензией перед фильтрацией был осуществлен процесс рециркуляции. Это обеспечивает достижение лучшей промывки осадка, но приводят к уменьшению производительности фильтра. Даны ур-ния для нахождения оптимального режима промывки. В. Жужиков

25487. Центрифуги непрерывного действия фирмы Эшер Висс. Ито, Ватанабэ (Escher wyss の連續遠心分離機について. 伊藤二郎, 渡邊賢治), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 9, 464—467 (япон.)

25488. Ультразвуковая коагуляция твердых частиц в дымах и выхлопных газах. Пилпел (Ultrasonic agglomeration of smokes and exhaust gases. Pilpel N.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 378, 327—329 (англ.)

Кратко излагается теория звуковой коагуляции и описываются три основных физ. процесса: 1) совместная вибрация твердых частиц и молекул газа; 2) развитие гидродинамич. сил притяжения и отталкивания между частицами; 3) создание радиационных давлений, перемещающих частицы в зоны пучности звуковых волн. Приведены ф-лы для определения отношения амплитуд и фазовых смещений при колебаниях частиц и окружающей среды в зависимости от размера и плотности частиц, вязкости газа и частоты вибраций. Описываются четыре последовательные стадии коагуляции частиц хлористого аммония, даны характеристики звуковых генераторов типа сирен и пьезоэлектрич. вибраторов. Приведен перечень факторов, определяющих частоту, интенсивность и время воздействия вибраций, для достижения оптимального эффекта коагуляции. Ю. Скорецкий

25489. Мощность, потребляемая при перемешивании. Сернер (Get power required for mixing. Serner H. E.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 7, 195—197 (англ.)

Построена номограмма (Н) для быстрого вычисления мощности (М), потребляемой при перемешивании жидкостей (со средним уд. весом смеси, равным 1) в стальных цилиндрич. резервуарах без внутренних перегородок с аксиально расположенной мешалкой. Н дает значения М на единицу смоченной поверхности аппарата. Приведены расчетные ур-ния, использованные для построения Н, а также способ внесения поправок, учитывающих фактич. уд. вес. При вязкостях смесей до 1000 *спуаз* Н дает возможность вычисления М как для турбулентного, так и для ламинарного режимов перемешивания. При наличии внутренних перегородок рекомендуется найденные по Н значения М увеличивать на 50%. Б. Сумм

25490. Механические насосы для холодильных агентов энергетических реакторов. Форд (Mechanical pumps for power reactor cooling systems. Ford G. W. K.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, I, 177—193 (англ.)

Для перемещения охлаждающей среды (газа или жидкости) в энергетич. реакторах применяются центробежные газодувки и насосы, которые по конструктивным признакам подразделяются на 4 группы: 1) с уплотнением вала, непосредственно соприкасающимся с перемещаемой средой; электродвигатель вынесен наружу и в некоторых случаях герметизирован; 2) герметич. системы с подшипниками, погруженными в перемещаемую среду и смазываемыми этой средой (жидкостью или газом); 3) насосы с защитным слоем инертного газа над поверхностью перекачиваемой жидкости, причем поверхность раздела жидкости и газа поддерживается на заданном уровне в камере насоса; уплотнение вала препятствует проникновению защитного газа в окружающую среду; 4) насосы, аналогичные указанным в 3 группе, в которых инертный газ используется для «смазки» подшипников, имея свободный доступ к электродвигателю и подшипникам: поверхность раздела жидкости и газа поддерживается на определенном уровне в камере насоса. Рассмотрены особенности конструкции указанных устройств при различных перемещаемых средах — газах, воде, жидких металлах, расплавах солей, органич. жидкостях и др. Успешное применение газодувок и насосов в ядерной технике оказалось возможным благодаря решению проблем газовой «смазки» подшипников и применению для этой цели самих перекачиваемых в-в, а также созданию новых антифрикционных и износоустойчивых материалов. Ю. Петровский

25491. Перекачивание жидких металлов. Барнс (Pumping of liquid metals. Barnes A. H.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. **4**, I, 165—176 (англ.)

Рабочее колесо центробежных насосов для перекачивания жидких металлов располагается на нижнем конце длинного вертикального вала, проходящего в подшипниках, которые размещаются над уровнем жидкости; уплотнение достигается за счет образования слоя

затвердевшего металла вокруг вала. Производительность этих насосов достигает 330 *м³/час*. Широко применяются электромагнитные насосы (ЭН), работающие на постоянном и переменном токе. Описан ЭН, работающий на постоянном токе, производительностью 45 *м³/мин* при напоре 3,5—5,25 *кг/см²*; потребляемый ток (200 ÷ 250) × 10³ *а* при напряжении 2,5 *в*. Источником тока является униполярный генератор, который приводится во вращение электродвигателем мощностью 1329 *квт* с 1800 об/мин. Для ЭН на постоянном токе к. п. д. составляет 0,15 ÷ 0,20 для малых и до 0,4 для крупных насосов, а при питании от униполярного генератора — до 0,8; для ЭН на переменном токе к. п. д. равен 0,05 ÷ 0,20. Индукционные насосы работают на переменном токе и выполняются на производительности 0,5 ÷ 16 *м³/мин* при напоре до 7 *кг/см²*; к. п. д. их достигает 0,4. Для перекачивания горячего жидкого натрия при 800° применяется ЭН, работающий на постоянном токе и характеризующийся производительностью 13,6 *м³/час*; канал для жидкого металла сечения 6 × 75 *мм* выполнен из листового нихрома (80% Ni и 20% Cr) толщиной 0,75 *мм*; магнитное поле действует на участке длиной 200 *мм*. Потребляемый ток 3000 *а* при напряжении 2,5 *в*. Основными преимуществами ЭН и индукционных насосов являются: 1) полная герметичность; 2) отсутствие движущихся частей; 3) надежность; 4) простота обслуживания.

Ю. Петровский

25492. Центробежные насосы в нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности. Лепе (Les pompes centrifuges dans l'industrie du pétrole et la pétrochimie. Lépée Pierre), Techn. et applic. pétrole, 1956, Numéro Hors-série, 39—44 (франц.)

25493. Перемещение газов. Кронан, Олив (Handling compressible fluids. Cronan C. S., Olive T. R.), Chem. Engng, 1956, 63, № 6, 175—177 (англ.)

Введение к след. реферату. В. Реутский

25494. Перемещение газов в химических процессах. Де-Жарден (Handling compressible fluids in chemical processing. Des Jardins Paul R.), Chem. Engng, 1956, 63, № 6, 178—187 (англ.)

Обзор по применению различных типов машин для сжатия газов и воздуха, а также для создания вакуума. Рассмотрены области применения различных компрессоров и их использование в установках по получению кислорода, аммиака, этилена и в других промышленных процессах. В. Реутский

25495. Теория подобия как метод построения приближенного аналитического решения задач гидромеханики и теплообмена. Кудряшев Л. И., Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1956, 1, № 6, 157—177

Показано, что теоретич. решения для случаев теплоотдачи при течении турбулентного потока в трубах и в условиях свободной конвекции удовлетворительно согласуются с эмпирич. критериальными ур-ниями. Теория пограничного слоя и гидродинамич. теория теплообмена должны рассматриваться как следствия применения основных положений теории подобия к математич. формулировке задач в области гидромеханики и теплообмена. Ю. Петровский

25496. Предельный температурный регулярный режим и применение его к экспериментальному определению коэффициентов конвективного теплообмена и сопротивления при нагревании тел произвольной формы. Кудряшев Л. И., Введенская Л. А., Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1956, 1, № 6, 179—185

Наступление регулярного температурного режима при нестационарной теплопроводности характеризуется независимостью относительной скорости изменения т-ры в любой точке тела от координат и времени: $(1/\gamma) \times (\partial\nu/\partial\tau) = -m$, где ν — избыточная т-ра тела, т. е. разность между т-рой тела t и т-рой окружающей среды t_f; m — константа, называемая темпом охлаждения. Применяя ур-ние к двум произвольным моментам времени τ_1 и τ_2 в области регулярного режима, получают: $m = (\ln \nu' - \ln \nu'')/(\tau_2 - \tau_1)$; для опытного определения m достаточно измерить значение ν в любой точке тела для двух моментов времени τ_1 и τ_2. Применительно к задаче определения коэфф. конвективного теплообмена α при обтекании тел произвольной формы получено ур-ние: $m = [\alpha/(C_p\gamma)]\,(F/V)\psi$, где C_p — теплоемкость материала; γ — уд. вес материала; F — поверхность, ограничивающая тело; V — объем тела; ψ — критерий неравномерности температурного поля (отношение средней т-ры по поверхности к средней т-ре по объему). Если $\psi \approx 1$, то распределение т-р в теле стремится к равномерному, и т-ра тела полностью определяется внешним теплообменом (предельный регулярный температурный режим). Условие $\psi \approx 1$ быстрее всего реализуется в телах незначительного размера при больших ν. Из последнего ур-ния вычисляется α, так как все остальные величины известны. Для определения коэфф. сопротивления C при обтекании тел произвольной формы исходят из соотношения: $\mathrm{Nu} = (C/2)\,(F_м/F_{об})\,\mathrm{Pe} \cdot K$, где C учитывает сопротивление трения и формы, $F_м$ — площадь миделева сечения; $F_{об}$ — общая поверхность обтекаемого тела; K — поправочный коэфф., который на значительном удалении от обтекаемого тела принимается $K \approx 1$. После преобразований получено ур-ние: $C = 2m\,[V/(F_м W_0)]\,[C_p\gamma/(C_{pf} \cdot \gamma_f)]$, где W_0 — скорость набегающего потока; C_{pf} и γ_f — теплоемкость и уд. вес потока, обтекающего тело. Ю. Петровский

25497. К вопросу о сопротивлении и теплообмене в пульсирующем потоке. Вишневский К. П., Сб. науч. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1956, 1, № 6, 207—212

Показано, что в том случае, когда пульсации потока совпадают с направлением главного осредненного вектора движения, параллельного поверхности, происходит увеличение степени турбулентности потока и турбулентных пульсаций, нормальных к поверхности. Это приводит к уменьшению толщины пограничного слоя и увеличению коэфф. теплоотдачи. Наиболее эффективны регулярные пульсации потока в направлении, нормальном к поверхности нагревания: в этом случае нормальные пульсирующие составляющие имеют максим. значение. Практич. осуществление таких пульсаций не вызывает затруднений, а в некоторых случаях они возникают вследствие вибрации поверхностей нагревания в условиях эксплуатации теплообменных аппаратов (напр., в трубках конденсаторов паровых турбин). Влияние регулярных пульсаций потока на гидродинамич. сопротивление и теплообмен характеризуется определяющим критерием подобия $W'_0/\overline{W}_0$, где W_0 — скорость потока и W'_0 — скорость пульсации. Для турбулентного потока в трубах (при изотермич. условиях) при наличии регулярных пульсаций скорости справедливы соотношения: $\mathrm{Eu} = (0{,}3164/\mathrm{Re}^{0{,}25}) \cdot (W'_0/\overline{W}_0)\ (l/d)$ и $\mathrm{Nu} = 0{,}023\mathrm{Re}^{0{,}8}\mathrm{Pr}^{0{,}4} \times (W'_0/W_0)^{m_1}$. Приведены также ур-ния для внешнего обтекания теплообменной поверхности изотермич. потоком и для неизотермич. потока (внутренняя и внешняя задачи). Ю. Петровский

25498. Об уравнениях переноса тепла при турбулентном течении в трубе. Рукенштейн Э., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1956, № 5, 23—28 (рез. рум.)

Для турбулентного течения жидкости по трубе рассматривается переход от ур-ний, справедливых локаль-

но, к ур-ниям, справедливым в целом (нелокальные ур-ния). Нелокальное ур-ние может быть записано для средних по сечению значений т-ры t'_m и коэфф. теплоотдачи α', а также для средней т-ры t_m и соответствующего ей α. Показано, что $t'_m \cong t_m$ при достаточно больших Pr и Nu $\cong$ Nu'. Величины t'_m и t_m мало отличаются друг от друга также и при Pr < 0,05 (случай расплавленных металлов). В этом случае также справедливо, что Nu$\cong$Nu', что позволяет для оценки α применить более простое выражение для α'. При определении t'_m и t_m предполагалось, что $q/q_0 \approx y/R$, (где q — вектор радиальной составляющей теплового потока, q_0 — его значение на стенке, y — расстояние от оси трубы, R — радиус трубы), а коэфф. турбулентной температуропроводности зависит только от энергии диссипации и расстояния от стенки ($R-y$). Р. Артым

25499. Измерение коэффициентов теплоотдачи при принудительной конвекции путем исследования пограничной пленки. Брён, Брунелло (Mesure des coefficients de convection par exploration de la couche limite. Brun Edmond A., Brunello Giovanni), Génie chim., 1955, **74**, № 3, 65—74 (франц.)

25500. Теплоотдача от жидкого металла. Холл (Liquid metal heat transfer. Hall W. B.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, I, 233—244 (англ.)

Для теплоотдачи от расплавленных металлов характерна большая относительная величина молекулярной теплопроводности; для жидкого Na при Re < 10^5 турбулентный обмен может не приниматься во внимание. Это находит выражение в низких значениях Pr, составляющих для расплавленных металлов величину порядка 0,01. Поэтому ур-ние вида $Nu = A \cdot Re^m \cdot Pr^n$, описывающее теплоотдачу в турбулентном потоке при Pr > 1, неприменимо к расплавленным металлам, для которых Лайоном (Lyon R. N., Chem. Engng Progr., 1951, **47**, 75) получено ур-ние вида: $Nu = A + B\,(Re \cdot Pr)^m$, где A, B и m — константы. Выполнено исследование теплоотдачи от расплавленных Na и сплава Na с K при протекании их в кольцевом канале. Опыты с Na проводились в теплообменнике, выполненном из трех концентрич. стальных трубок, которые образовывают два кольцевых канала: внешний с диам. 30 и 25,4 *мм* и внутренний диам. 23,8 и 17,4 *мм*; длина рабочего участка 3 *м*. Жидкий Na протекал по внешнему каналу к нагревателю, а затем по внутреннему каналу двигался в обратном направлении к холодильнику, откуда возвращался во внешний канал с помощью циркуляционного насоса. При такой системе разность т-р по длине теплообменной поверхности сохранялась постоянной; измерением т-р на входе и выходе, а также расхода, определялась тепловая нагрузка. Опыты со сплавом Na (22%) и K выполнены на аналогичной установке с теплообменником длиной 750 *мм*. Опытные данные представлены графически в форме зависимости Nu = f(Pe) и охватывают значения Re = 60 ÷ 800. Результаты удовлетворительно согласуются с ур-нием Лайона (см. выше), хотя наклон эксперим. кривой Nu = f(Pe) несколько больше полученного указанным автором. Не обнаружено отрицательного влияния на коэфф. теплоотдачи отложения окислов на теплообменной поверхности; по-видимому, выделение окислов происходит в наиболее холодной части системы — в холодильнике. Ю. Петровский

25501. Расчет теплоотдачи от жидкого металла. Лайон (Liquid metal heat transfer predictions. Lyon R. N.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, 1, 245—252 (англ.)

Для вычисления коэфф. теплоотдачи h при турбулентном движении расплавленных металлов в длинных трубах при постоянной по длине уд. тепловой нагрузке применяется ур-ние: $Nu = 7 + 0{,}025\,Pe^{0,8}$, в котором член $0{,}025\,Pe^{0,8}$ соответствует турбулентному переносу тепла, а молекулярная теплопроводность представлена значением Nu = 7. При Pe < 10^4 явление молекулярной теплопроводности существенно, а при Pe < 10^3 оно становится основным. В ядерных реакторах для циркулирующих расплавленных металлов обычно Pe = 20 ÷ ÷10000 и с молекулярной теплопроводностью необходимо считаться. Представление о существовании ламинарного подслоя, в котором сосредоточено основное термич. сопротивление, удобное для сред с Pr > 1, для жидких металлов (Pr < 0,1) неприемлемо. Для длинных труб с постоянной по длине т-рой стенки применимо ур-ние: $Nu = 5 + 0{,}025\ Pe^{0,8}$. Для канала, образованного двумя пластинами и при теплообмене через одну из них: $2hd/k = 5{,}8 + 0{,}02\ Pe^{0,8}$, где d — расстояние между пластинами (определяющий геометрич. размер, входящий также в выражение Pe); k — теплопроводность жидкого металла. Для кольцевого канала с наружным диаметром D_0 и внутренним D_i:

$$[h\,(D_0 - D_i)/k] = 0{,}75\ (D_0/D_i)^{1/2}\ [7 + 0{,}025\ Pe^{0,8}],$$

причем в Pe определяющим размером является ($D_0 - D_i$). Коэфф. теплоотдачи в межтрубном пространстве трубчатого теплообменника вычисляется по ур-нию: $(hD_t/k) = B\ [W/(D_t \cdot \mu)]^{0,6}$, где D_t — наружный диаметр трубок, *м*; W — весовой расход жидкого металла, омывающего трубы в поперечном направлении, *кг/час*; μ — вязкость, *кг/м час*; коэфф. B зависит от формы и размеров труб и кожуха, а также от Pr (в настоящее время точное вычисление B невозможно). Любарский и Кауфман (Lubarsky B., Kaufman S. J., Review of experimental investigations of liguid metal heat transfer. Technical note 3336., National advisory committee for aeronautics, 1955), обобщили обширный эксперим. материал по теплоотдаче при протекании расплавленных металлов в длинных трубах и получили ур-ние $Nu = 0{,}625\ Pe^{0,4}$, существенно отличающиеся от приведенного выше: в области Pe = 100 и Pe = 10^4 оно дает значения Nu вдвое меньшие, а при Pe = 1000 — на 30% меньшее. Обсуждены возможные причины расхождений. Ю. Петровский

25502. Теплоотдача расплавленных металлов. Михеев, Баум, Воскресенский, Федынский (Heat transfer by molten metals. Mikheyer M. A., Baum V. A., Voskresensky K. D., Fedynsky O. S.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Sec. 4, **1**, 223—232 (англ.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 56918

25503. Капельная конденсация. Сугавара, Митиёси (Dropwise condensation. Sugawara Sugao, Michiyoshi Itaru), Mem. Fac. Engng. Kyoto Univ., 1956, **18**, № 2, 84—111 (англ.)

Выполнено теоретич. и эксперим. исследование процесса капельной конденсации водяного пара на металлич. поверхностях. Факторами, определяющими процесс капельной конденсации, являются: 1) крит. размер и форма капель; 2) относительная величина поверхности (ОВП), покрытой каплями конденсата; 3) периодичность обновления поверхности конденсации. Выведено ур-ние, определяющее крит. диаметр капли, который соответствует моменту смещения ее вдоль поверхности конденсации, учитывающее краевые углы смачивания. Значение ОВП мало в начале периода образования и роста капель, возрастает с течением времени и достигает к концу периода 0,5. Периодичность обновления поверхности конденсации, связанная с достижением каплями крит. размера и стеканием их вдоль поверхности, возрастает с увеличением потока охлаждающей воды, причем для ниж-

ней части поверхности периодичность выше, чем для верхней. Предложено теоретич. ур-ние для определения коэфф. теплоотдачи при капельной конденсации, включающее все основные определяющие факторы (крит. диаметр, краевые углы, ОВП, интенсивность охлаждения, присутствие неконденсирующегося газа, периодичность обновления поверхности, разность между т-рами пара и стенки). Стабильности процесса капельной конденсации содействуют следующие условия: 1) зеркально чистая поверхность; 2) предварительная очистка поверхности конденсации от загрязнений, особенно от влаги; 3) небольшая скорость конденсации (низкие давление и т-ра пара, малый расход охлаждающей воды); 4) присутствие неконденсирующегося газа; 5) небольшая высота поверхности конденсации. Эффективными способами осуществления капельной конденсации являются нанесение промотирующих в-в (некоторые смолы, олеиновая к-та, машинное масло) на охлаждаемую поверхность, а также добавки спец. в-в к пару. Ю. Петровский

25504. К теории пленочной конденсации на вертикальных трубах в условиях внутренней и внешней задачи. Кудряшев Л. И., Николаева Р. С., Сб. науч. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1956, 1, № 6, 199—206

Если средняя толщина пленки конденсата при конденсации снаружи (или внутри) вертикальной трубы $\delta > 0{,}025\,d$ (где d — диаметр трубы), то применение теории Нуссельта для конденсации на плоской стенке при определении коэфф. теплоотдачи дает значительную погрешность. Дано решение дифференциальных ур-ний, описывающих пленочную конденсацию на вертикальных трубах, и получено расчетное ур-ние $\overline{\mathrm{Nu}} = 4/3 \cdot [f(2\delta/d)]^{-0{,}75} \cdot \{0{,}25 \cdot \mathrm{Ga} \cdot \mathrm{Pr} \cdot \mathrm{K}[\varphi(r)]^{-1}\}^{0{,}25}$, где $\mathrm{Ga} = g \cdot l^3/\nu^2$, $\mathrm{K} = r/(c\Delta t)$, l — высота трубки, r, c и ν — скрытая теплота парообразования, теплоемкость и кинематич. вязкость конденсата, Δt — разность между т-рами стенки трубы и пара, $g = 9{,}81$ *м/сек*². Функция $f(2\delta/d) = [\ln(1 - 2\delta/d)^{d/2\delta}]^{-1}$ — для внутренней задачи и $f(2\delta/d) = \ln(1 + 2\delta/d)^{d/2\delta}$ — для внешней задачи. Функция $\varphi(r) = 1 - [(1 \mp 2\delta/d)^2 - 1] \cdot [2(1 \mp 2\delta/d)^2 + 1]^{-1}$, где знак «минус» относится к внутренней задаче и знак «плюс» — к внешней. А. Ровинский

25505. О конденсации паров бинарной смеси в вертикальной трубе. Эс, Хертьес (On the condensation of a vapour of a binary mixture in a vertical tube. Es J. P. van, Heertjes P. M.), Chem. Engng Sci, 1956, 5, № 5, 217—225 (англ.; рез. франц.)

Рассмотрен процесс конденсации паров бинарной смеси, движущихся в охлаждаемой вертикальной трубке, при следующих допущениях: 1) конденсация имеет пленочный характер; 2) компоненты смеси в жидком состоянии смешиваются во всех отношениях; 3) пленка конденсата движется в условиях ламинарного режима; 4) на поверхности контакта фаз достигается состояние равновесия; 5) молярная теплоемкость C_p постоянна; 6) режим стационарен. Для случая ламинарного движения пара получены дифференциальные ур-ния, описывающие перенос в-ва и тепла; однако интегрирование этих ур-ний невыполнимо. Для турбулентного парового потока ур-ния упрощаются, если считать, что для турбулентного ядра: 1) в данном сечении отсутствуют температурный и концентрационный градиенты; 2) толщина ламинарного подслоя δ мала по сравнению с радиусом трубы R. Предполагается, что в ламинарном подслое можно учитывать температурный и концентрационный градиенты только в радиальном направлении. При сделанных допущениях выведено ур-ние, выражающее среднюю разность т-р между паром и стенкой: $\overline{\Delta T} = (T' - T_G)[1 - (e)^{G_Z/(SZkc)}] + A_x (G_z)^{4/5}$ (1), где T' — т-ра насыщ. пара состава x_G (на границе раздела фаз; этот состав предполагается равным составу конденсата в данном сечении); T_G — т-ра на границе раздела фаз; L_z — поток конденсата в нижнем сечении трубки, моль/сек; S — периметр трубки, *см*; Z — длина трубки, *см*; C — молярная конц-ия, *моль/см*³; $K = D/\delta_D$; D — коэфф. диффузии, *см*²*/сек*; δ_D — толщина ламинарного подслоя, определенная из условий диффузии, *см*; A_x — константа ур-ния Нуссельта, град/(моль/сек)$^{4/5}$. Для проверки теоретич. выводов проведено исследование противоточной конденсации смесей бензола и толуола в вертикальной трубе диам. 88 *мм* и высотой $Z = 1080$ *мм*; толщина стенки трубы 3 *мм*. Снаружи выполнена рубашка для циркуляции охлаждающей жидкости (минер. масло с малой вязкостью). Труба располагалась непосредственно над кипятильником: образовывавшийся на стенках конденсат стекал обратно в кипятильник, а несконденсированная часть паров направлялась в выносной конденсатор, откуда жидкость возвращалась также в кипятильник. Т-ра парового потока измерялась в 4 точках по высоте трубы (на ее оси) медно-константановыми термопарами с точностью до 0,02°; т-ра стенки измерялась таким же методом в 4 точках по высоте. На основании опытных данных по ур-нию (1) вычислялись значения $K = D/\delta_D$, представляющего собою коэфф. массоотдачи (*см/сек*). Установлено, что в области $\mathrm{Re} > 2000$, т. е. для турбулентного потока пара (в опытах $\mathrm{Re} = 530 \div 12360$), значение Sh пропорционально $(\mathrm{Re}^{0{,}8})(\mathrm{Sc}^{1/3})$. Рассчитанные значения T_G для ряда x_G (конц-ии конденсата в нижнем сечении трубки) удовлетворительно согласуются с опытными данными. Эксперим. исследование показало, что полученные теоретич. соотношения приближенно описывают процесс противоточной конденсации бинарных смесей. Ю. Петровский

25506. Определение коэффициента теплоотдачи при пленочной конденсации под вакуумом. Фань Лянцзэн (Estimatng steam film coefficients under vacuum Fan Liang-tseng), Chem. Engng, 1956, 63, № 4, 208, 210 (англ.)

Среднее значение коэфф. теплоотдачи при конденсации пара на трубках под вакуумом может быть определено по ур-нию: $\alpha_m = 1{,}5 \cdot \varphi_f (4G/\mu_f)^{-1/3}$, где $\varphi_f = (\lambda^3_f \rho^2_f g/\mu^2_f)^{1/3}$; $G = W/(L \cdot N_t)$ — для горизонтальных труб; $G = W/(\pi \cdot D_0 \cdot N_t)$ — для вертикальных труб; λ_f, ρ_f и μ_f — теплопроводность, плотность и вязкость конденсата при т-ре конденсата t_f; L, D_0 и N_t — длина, наружный диаметр и число трубок; $g = 9{,}81$ *м/сек*². Если значения λ_f, ρ_f и μ_f неизвестны, то при конденсации водяного пара можно воспользоваться следующими эмпирич. ур-ниями: $\varphi_f = 6600 + 220 t_f$ и $\mu_f = 0{,}148 + 223/(1{,}8\,t_f + 32)$. А. Ровинский

25507. Об эжектирующих свойствах поверхности стекающей жидкостной пленки. Мазюкевич И. В., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, 11, 115—124

См. РЖХим, 1956, 21406.

25508. Влияние воздуха на теплообмен при конденсации паров некоторых хладоагентов в конденсаторах холодильных машин. Мазюкевич И. В., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, 14, 95—102

Исследован теплообмен при конденсации паров воды (I), аммиака (II) и фреона-12 (III) из смесей с воздухом на вертикальной железной шлифованной трубе диам. 16 *мм* и высотой 500 *мм*; пары I и II в

опытный конденсатор подавались снизу, а пары III сверху. Конденсация I проводилась при 20° (под вакуумом) и при 100°. Опытные значения коэфф. теплоотдачи α при 0,025 *ата* значительно меньше вычисленных по Нуссельту и находятся в хорошем соответствии с ф-лой, предложенной Л. Д. Берманом (Известия ВТИ, 1947, № 7). Наиболее резкое уменьшение α при конденсации I имеет место при увеличении содержания воздуха r до 15%; при этом α уменьшается в 6 раз (при 100°) и в 3 раза (при 20°). При небольших r (до 5%) обнаружено некоторое уменьшение α с увеличением тепловой нагрузки q, а при $r = 29 \div 54\%$ — увеличение α с возрастанием q. Конденсация II проводилась при 18° (7,5 *ата*); опытные значения α оказались примерно на 10% выше вычисленных по Нуссельту. При конденсации II наблюдалось уменьшение α с увеличением r, а при $r = \text{const}$ некоторый рост α с увеличением q. При конденсации III α заметно уменьшается при увеличении q как для чистого пара, так и для смесей его с воздухом и сравнительно мало меняется с увеличением r.

А. Ровинский

25509. Теплоотдача при кипении. Робертс (Boiling heat transfer. Roberts H. A.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, I, 194—215 (англ.)

Рассмотрены процессы основных типов кипения (поверхностное, ядерное, пленочное). На характеристики процесса влияют: 1) поверхность нагревания (форма, ориентация, шероховатость, наличие загрязнений, материал); 2) жидкость (состав и свойства, кол-во и свойства растворенного газа, кол-во и размер взвешенных твердых частиц); 3) данные системы (давление и т-ра насыщения, т-ра греющей поверхности, т-ра жидкости, интенсивность ионизирующей радиации). Приведены критериальные зависимости, описывающие теплоотдачу при кипении, полученные различными исследователями. Обобщен обширный эксперим. материал, относящийся к определению крит. тепловых нагрузок $q_{кр}$. Установлено, что все данные о $q_{кр}$ группируются около общей кривой в системе координат: отношение $q_{кр}$ к критич. давлению $p_{кр}$ в функции приведенного давления (т. е. отношения $p/p_{кр}$, где p — давление в системе). Для загрязненных поверхностей нагревания берется отношение $[q_{кр}/(1{,}15 p_{кр})]$. Кривая указывает на существование максим. значения $q_{кр}$ при $p \approx (p_{кр}/3)$. В условиях свободной или вынужденной конвекции в трубах, а также в кольцевых каналах, как это имеет место в ядерных реакторах, использование данных о $q_{кр}$, полученных при кипении в большом объеме жидкости, невозможно. Причинами разрушения поверхности в таких условиях могут быть: 1) накопление пузырьков у поверхности нагревания, что особенно часто случается при кипении переохлажд. жидкости; 2) парожидкостная смесь в каналах настолько насыщена паром, что теплопередающие свойства пленки, прилегающей к поверхности нагревания, резко снижаются и приближаются к свойствам пара: разрушение поверхности наступает при сравнительно низких q; 3) в каналах достигается звуковая или сверхзвуковая скорость, что приводит к накоплению жидкости и прекращению отвода паровых пузырьков; 4) отвод тепла за счет теплопроводности жидкости и турбулентного обмена ухудшается настолько, что разрушение поверхности происходит при $q < q_{кр}$. Приведены результаты обработки данных о $q_{кр}$ в условиях вынужденной конвекции, полученные различными исследователями. Коэфф. теплоотдачи h при пленочном кипении определяется по ур-нию: $h = a\,[k^3 \rho_v (\rho_e - \rho_v)\,\lambda / (D \cdot \Delta t \cdot \mu_v)]^{1/4}$, где k — теплопроводность пара; λ — скрытая теплота парообразования; ρ_v, ρ_e — плотности пара и жидкости; D — диаметр канала, μ_v — вязкость пара; Δt — разность т-р; $a = 0{,}724$, если жидкость свободно поднимается с паром и $a = 0{,}512$ при неподвижной жидкости. Рассмотрены соотношения, определяющие плотность паро-жидкостных смесей в каналах, условия циркуляции воды в парогенераторах, методы определения потерь напора, а также условия возникновения и характеристики нестационарного течения при кипении жидкости в единичном канале и в параллельных каналах.

Ю. Петровский

25510. Теплоотдача к кипящим жидким бинарным смесям при пониженном и атмосферном давлениях. Стрален (Heat transfer to boiling binary liquid mixtures at atmospheric and subatmospheric pressures. Stralen S. J. D. van), Chem. Engng Sci., 1956, 5, № 6, 290—296 (англ.; рез. франц.)

На Pt-проволоке (диам. 0,02 *см*, длина 5 *см*) произведено исследование теплоотдачи при кипении воды, метилэтилкетона (I) и смеси воды с 4,1% I по весу при атмосферном и пониженном давлениях для всей области пузырькового режима кипения. Установлено резкое увеличение среднего диаметра отрывающегося пузырька с понижением давления и соответственно снижение крит. тепловой нагрузки (КТН). Для смеси воды и 4,1% I КТН значительно превышает КТН для чистых компонентов при тех же давлениях. КТН определялась как функция состава для смесей воды с I, ацетоном и алифатич. алкоголями при атмосферном и пониженном давлениях. Установлено, что максимум КТН имеет место в области малых конц-ий органич. компонента и отношение этого максимума к КТН для воды при том же давлении уменьшается с уменьшением давления.

Р. Артым

25511. О возможности улучшения теплоотдачи между контактирующими поверхностями урана и алюминия. Бусхотен (On the possibility of improving the heat transfer between uranium and aluminium surfaces in contact. Boeschoten F.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, I, 253—256 (англ.)

В топливных элементах ядерных реакторов происходит теплоотдача от U к Al-оболочке, в которую он заключен. Металлы соприкасаются не по всей поверхности, причем контактируют окисные пленки, а не чистые металлы; коэфф. теплоотдачи h составляет ~ 1 *вт/см² град*. Изучена возможность увеличения h различными способами. Улучшение контакта достигается применением давления, особенно в сочетании с повышенной т-рой: при 1 *ата* $h = 0{,}6$ *вт/см²град*, при 25 *ата* $h = 2$ *вт/см²град*. Возможна предварительная обработка топливного элемента давл. 600 *ат* при 150° в течение 5 мин., что увеличивает вдвое h. Заполнение пустот водородом или гелием не приводит к существенному увеличению h. Очень эффективным является заполнение пустот жидким Na, что приводит к возрастанию h до 25 *вт/см²град*. Na является единственным пригодным для этой цели металлом, так как все остальные металлы и сплавы, подходящие по своим термич. свойствам (Pb, Bi, Mg, Sn и их сплавы), вызывают интенсивную коррозию. Применение порошкообразных графита, магнезии, алюминия не дает хороших результатов. Наиболее перспективны применение давления и жидкого натрия.

Ю. Петровский

25512. Органические теплоносители. Озиандер (Organische Wärmeübertragungsmittel. Osiander Rudolf), Wärme-Lüft.- und Gesundheitstechn., 1956, 8, № 9, 237—242 (нем.)

Приведены свойства некоторых высококипящих жидких органич. теплоносителей.

Р. Артым

25513. Натрий и натрий-калиевый сплавы для охлаждения реакторов и получения пара. Трокки, Бруггеман, Кривер (Sodium and sodium-

potassium alloy for reactor cooling and steam generation. Trocki T., Bruggeman W. H., Crever F. E.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, I, 146—162 (англ.)

Низкие т-ры плавления Na (98°), Ka (64°) и их сплавов (до —11°), высокие т-ры кипения (780° для Na и 880° для K) делают их весьма удобными для применения в качестве теплоносителей в ядерных реакторах: давление в системе не превышает 3,5—10 *ати*, а высокие т-ры кипения обусловливают высокий к. п. д. Щел. металлы не реагируют с ураном, не вызывают сильной коррозии жаростойких сталей и совместимы с такими в-вами, как Be, графит, Zr, применяющимися в реакторах. При прохождении через активную зону реактора Na и K становятся сильно радиоактивными, причем период полураспада составляет 15 час. для Na и 12 час. для K; поэтому при использовании их в парогенераторе должны быть полностью исключены утечки. В некоторых случаях вводится промежуточный цикл с жидким металлом: при этом в котле циркулирует нерадиоактивный теплоноситель; однако схема существенно усложняется. Над жидкими металлами создается атмосфера инертного газа (азот, гелий), исключающая возможность проникновения в систему воздуха; образование окислов может происходить в периоды перезарядки топливных элементов, когда рабочие полости сообщаются с воздушной средой. Растворимость окислов при сравнительно низких т-рах очень мала; происходит их кристаллизация, и удаление этих кристаллов достигается фильтрованием жидкого металла. Теплообменные поверхности в парогенераторах выполняются в виде 2 концентрич. труб с небольшим кольцевым зазором между ними, который заполняется жидким металлом, или с продольными канавками на поверхности сопряжения: в случае утечек радиоактивного жидкого металла присутствие его легко обнаруживается в среде, заполняющей зазоры между трубками. Характерно, что термич. сопротивление жидкого металла не превышает 35% полного сопротивления теплопередающего элемента. Даны характеристики электромагнитных и механич. насосов, вентилей с различными уплотнениями штока, контрольно-измерительных приборов. Описаны 2 опытные установки с ядерными реакторами, на которых исследовались системы охлаждения с жидкими металлами. Ю. Петровский

25514. **Транспортировка и перемещение жидкого металла. Бауэр** (Liquid metal handling. Bauer S. G.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, I, 135—145 (англ.)

Рассмотрены преимущества применения жидких металлов в качестве теплоносителей в ядерных реакторах. Описаны специфич. приемы обращения с жидкими металлами, особенно с Na: применение защитной атмосферы инертного газа, определение и устранение утечек, способы удаления загрязнений из металлов и очистки аппаратуры, меры противопожарной защиты. Обсуждены принципы конструирования аппаратуры и установок в целом. Ю. Петровский

25515. **Отвод тепла сжатым газом в ядерном реакторе в Сакле. Ивон** (Heat transfer by compressed gas in the Saclay pile. Yvon J.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, I, 216—222 (англ.)

Для изучения возможности непосредственного использования тепла (без превращения его в механич. или электрич. энергию) построен ядерный реактор, работающий с тяжелой водой, в котором отвод тепла осуществляется газом. Мощность реактора 2000 *квт* при т-ре газа на входе 30° и на выходе 130°; кол-во циркулирующего газа ~70 *т/час*. Газ должен удовлетворять ряду требований: 1) быть химически устойчивым в области рабочих т-р; 2) обладать достаточно высокими теплоемкостью и теплопроводностью; 3) обладать малой вязкостью; 4) сохранять свои свойства при соприкосновении с конструкционными материалами и ураном (в случае аварии); 5) быть устойчивым к радиации и не содействовать коррозии материалов при наличии радиации; 6) обладать небольшой способностью к поглощению нейтронов; 7) не приобретать большой и устойчивой активности. Приемлемыми свойствами обладают гелий, азот, углекислота. Гелий дефицитен и потому не был применен. Азот должен быть чистым и не содержать аргона, который приводит к усиленной радиации. Реактор длительное время функционировал с применением чистого азота под давл. 8,9 *ата;* при мощности 800 *квт* циркулировало 66 *т/час* газа, который поступал в реактор при 24° и нагревался до 70°, причем скорость газа во внутреннем канале топливного элемента достигала 50 *м/сек*. Максим. т-ра оболочки топливного элемента составила 126°; т-ра тяжелой воды 30°. Впоследствии азот был заменен углекислотой; в указанных условиях весовое кол-во газа сохранилось неизменным, в связи с чем понизилась линейная скорость газа, а максим. т-ра оболочки топливного элемента повысилась на 15°. Потери давления газа достигают 2,4 *кг/см²*. Приведены схема установки с реактором, а также конструкция топливного элемента с газовым охлаждением. Отличительной особенностью последнего является наличие 2 концентрич. каналов: холодный газ движется сверху вниз в наружном канале, внешняя поверхность которого омывается тяжелой водой, а затем движется снизу вверх во внутреннем канале, по оси которого расположена оболочка, содержащая ядерное горючее. Ю. Петровский

25516. **Уточненный расчет теплообменников. Фабрегас** (Design heat exchangers more exactly. Fabregas Joseph), Chem. Engng, 1956, 63, № 4, 181—184 (англ.)

В кожухотрубных теплообменниках с поперечными перегородками коэфф. теплоотдачи со стороны межтрубного пространства оказывается существенно ниже расчетного вследствие протекания части жидкости через зазоры между кожухом и перегородками, а также между трубками и перегородками. Точный учет влияния этих утечек на теплоотдачу затруднителен. На основании обобщения обширного фактич. материала составлены номограммы, позволяющие определить коэфф. теплоотдачи со стороны межтрубного пространства для нефтепродуктов или ламинарном и турбулентном режимах течения с учетом влияния указанных зазоров. Номограммы построены для труб наружным диам. 16, 19 и 25 *мм*, расположенных четырьмя различными способами с разным шагом. К. Герцфельд

25517. **Анализ работы градирни с перпендикулярным направлением потоков. Циви, Бранд** (An analysis of the cross-flow cooling tower. Zivi S. M., Brand Bruce B.), Refrig. Engng, 1956, 64, № 8, 31—34, 90, 92 (англ.)

Расчетные ур-ния для определения длины D (в направлении потока воздуха) и высоты H градирни (Г) имеют вид: $D = (mG/K_w)X$, и $H = (mL/K_w)Y$, *м*, где X и Y — безразмерные длина и высота **Г**; G и L — весовые скорости воды и воздуха, *кг/м² час*; K_w — коэфф. теплопередачи в Г, выраженный кол-вом влаги, испаряемой в единицу объема Г в единицу времени, *кг/м³ час*; m — коэфф., зависящий от типа и размера насадки. Даны графики, показывающие распределение т-р воды и дающие возможность подсчитать среднюю т-ру воды t_b, уходящей из Г; графики рассчитаны для случаев, когда влажность поступающего воздуха соответствует т-ре влажного термометра 25°, а т-ры

поступающей теплой воды равны 35 и 39°, и охватывают область $X = 0 \div 8$ и $Y = 0 \div 10$. Определение габаритов Г для требуемых условий работы сводится к нахождению, с помощью графиков, X и Y по заданной t_b и подсчету D и H. А. Ровинский

25518. **Турбодетандер герметизированного типа с новым хладоагентом F-113. Нагаока** (新冷媒F-113使用密閉型ターボ冷凍機完成。長岡), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1955, 30, № 331, 63—64 (япон.)

25519. **Турбодетандеры компании Мицубиси. Исиватари** (三菱ターボ冷凍機。石渡憲治), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1955, 30, № 332, 34—40 (япон.)

25520. **Дистилляция. Основы расчета. Буто-де-ла-Комб** (Distillation. Principes de calcul. Boutand de la Combe P.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, 11, № 7—8, 913—947 (франц.; рез. англ.)

Изложены основные методы расчета непрерывной и периодич. ректификации бинарных и многокомпонентных смесей: методы Сореля, Льюиса, Мак-Кеба и Тиле, Понч-Савари; расчет периодич. ректификации бинарных смесей при неизменном флегмовом числе и при постоянном составе дистиллата; расчет ректификации многокомпонентных смесей по методу Льюиса и Копа. Отмечено, что в случае ректификации трудноразделяемых смесей к. п. д. тарелки высок и действительное число тарелок немного превышает расчетное; для легкоразделяемых смесей к. п. д. тарелок низок и действительное число тарелок намного превышает расчетное. Ю. Петровский

25521. **О ректификации бинарной смеси (Методика расчета непрерывного и периодического процессов). Алявдин Н. А.**, Научн. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1956, 6, 74—86

Излагается методика расчета периодич. процесса ректификации бинарной смеси при постоянном составе дистиллата при помощи комбинированной диаграммы: состав — т-ра — теплосодержание. Число теоретич. тарелок и флегмовое число при произвольной кон-ции кубовой жидкости определяются с помощью приведенных в статье графиков $(S - S_m)/(S+1) = f(R_m)$ и $(S - S_m)/(S+1) = f[(R - R_m)/(R+1)]$, где R_m и R — миним. и действительное флегмовые числа, $S = n + 1$, $S_m = n_m + 1$ (здесь n_m и n — миним. и действительное числа теоретич. тарелок). Предлагаемая методика поясняется примером расчета процесса ректификации смеси ацетона и этанола. В. Коган

25522. **О фракционировании многокомпонентных и сложных смесей в идеальном каскаде при стационарных условиях. Часть V. Распространение метода на насадочные колонны. Часть VI. Влияние изменений относительных летучестей, скоростей потоков и эффективности тарелок. Акривос, Амундсон** (On the steady state fractionation of multicomponent and complex mixtures in an ideal cascade. Part V. The extension to packed columns. Part VI. The effect of variations of the relative volatilities, the flow rates and the plate efficiencies. Acrivos Andreas, Amundson Neal R.), Chem. Engng Sci., 1955, 4, № 5, 206—208; № 6, 249—254 (англ.)

Часть V. Излагается метод расчетного определения числа единиц переноса, обеспечивающего заданное разделение. Ю. Петровский

Часть VI. Предлагается приближенный аналитич. метод расчета процессов ректификации многокомпонентных смесей при переменных по высоте колонны коэфф. относительной летучести, и потоках жидкости и пара. Метод применим к системам, которые мало отличаются от идеальных. Часть IV см. РЖХим, 1956, 70620. В. Коган

25523. **Коэффициенты полезного действия ректификационных тарелок. Марек, Новосад** (Účinnost pater provozní kolony. Marek Jan, Novosad Zdeněk), Chem. listy, 1956, 50, № 3, 337—342 (чеш.)

Смеси воды и уксусной к-ты ректифицировали при полном орошении в колонне диам. 600 *мм* с 30 колпачковыми тарелками, расположенными на расстоянии 300 *мм*. Ректификацию производили при давл. 281, 434 и 784 *мм* рт. ст. и потоке пара 426—1030 *кг/час*. Определялся средний к. п. д. для всех тарелок, а также к. п. д. для участков, включавших 3—8 тарелок. На к. п. д. оказывал влияние прежде всего состав смеси, тогда как влияние давления и нагрузки было гораздо меньшим. Значения среднего к. п. д. 47—65% хорошо совпадают с вычисленными по О'Коннеллу (O'Connell H. E., Trans Am. Inst. Chem. Engrs., 1946, 42, 741) и по Жу Цзинь-чжу (Ju Chin Chu et al., Petroleum Processing, 1951, 6, 154). M. Ryba

25524. **Конечное концентрирование тяжелой воды ректификацией. Берчи, Кун** (Final concentration of heavy water by rectification. Baertschi P., Kuhn W.), Progh. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, I, 57—61 (англ.)

Для концентрирования тяжелой воды (D_2O) сооружена полупромышленная установка с ректификационными колоннами системы Куна (Kuhn W., Helv. chim. acta, 1952, 35, 1684). Ректификация осуществляется в 2 стадии: 1) разгоняют смесь, содержащую 0,1—1,0% D_2O, с получением концентрата с 50% D_2O; 2) разгоняют концентрат с получением продукта, содержащего 99,8% D_2O. Каждая колонна представляет собой комбинацию из ряда вертикальных трубок малого диаметра, заполненных насадкой в форме колец из проволочной сетки или проволочных спиралек; орошение каждой трубки флегмой производится через капиллярные трубки, связанные со сборником флегмы. Нижние участки трубок обогреваются снаружи паром; вывод нижнего продукта производится через капиллярные трубки с небольшой скоростью. 1-я колонна характеризуется высотой слоя насадки 5,3 *м*; высота, эквивалентная теоретич. тарелке (ВЭТТ), равна 18 *мм*; остаточное давл. 120 *мм* рт. ст. Слой насадки во 2-й колонне составляет 6,8 *м*, ВЭТТ 17 *мм*, остаточное давл. 60 *мм* рт. ст. Результаты исследования использованы при сооружении промышленной колонны, работающей с термокомпрессией пара, что значительно уменьшает энергетич. затраты. Ю. Петровский

25525. **Опытная ректификационная установка. I. Кигути** (精溜塔パイロットプラント。I. S. T. Kiguchi), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1956, 6, № 4, 335—338 (япон.)

25526. **Эффективность насадки из проволочной сетки в ректификационных колоннах. Наканиси** (精溜管用金網充塡物の性能. 中西啓二), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 9, 635—637 (япон.)

25527. **Сравнительная характеристика ситчатых и колпачковых тарелок. Келли** (Perforated plates vs. bubble caps. Kelley R. E.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 5, 188—192 (англ.)

Приводятся данные по испытанию 2 промышленных абсорберов (А) с ситчатыми (диам. 1870 *мм*) и с колпачковыми (диам. 2300 *мм*) тарелками в процессе поглощения пропана, бутана и других углеводородов из газов маслом при давл. 4,7 *ати* и т-ре 32°. Абсорберы имели по 25 тарелок, расстояние между которыми составляло 610 *мм*. Ситчатые тарелки в верхней части А имели бо́льшую общую площадь отверстий, чем тарелки в нижней части А. Колпачковые тарелки имели 5 круглых и 36 продолговатых колпачков. Переливные карманы были расположены так, что жидкость разделялась на 4 потока. Испытания, проводившиеся при различных нагрузках по жидкости и газу, показали, что ситчатые А обладают большей производительностью,

чем колпачковые А, однако сопротивление последних несколько меньше. Максим. гидравлич. сопротивление в точке захлебывания колонны составляло для ситчатых тарелок 240 *мм* столба жидкости. Сделано заключение о том, что ситчатые тарелки могут работать при производительности, равной от 31 до 100% от производительности, соответствующей точке захлебывания. Эффективность работы ситчатых и колпачковых А при производительности, составляющей соответственно от 60 до 93% и от 51 до 73% от предельной, примерно одинакова. В. Коган

25528. **Абсорбция газообразного четырехфтористого кремния водой. Уайнс** (Some aspects of the absorption of silicon tetrafluoride gas in water. Whynes A. L.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1956, **34**, № 2, 117—126 (англ.)

Исследован процесс абсорбции (А) четырехфтористого кремния (I) водой в скрубберах с распылением сорбента и со стекающей пленкой. Найдено, что в результате диссоциации образующейся при этом кремнефтористоводородной к-ты (II) по ур-нию $H_2SiF_6 \rightleftarrows SiF_4 + 2HF$ в сосуществующей с р-ром II газовой фазе содержится, кроме паров воды, также SiF_4 и HF. Измерены равновесные конц-ии этих в-в при т-рах 25, 40 и 75°. Найдено, что при конц-ии II в р-ре $x < 20\%$ парц. давления SiF_4 и HF незначительны, но при $x > 30\%$ они быстро возрастают; при т-ре <75° и конц-ии SiF_4 в газовой фазе $y > 0{,}3\%$ может быть получен р-р II с $x > 30—32\%$. Визуально установлено, что образующаяся в результате А SiO_2 покрывает капли р-ра устойчивой пленкой, которая затем отделяет их от газовой фазы и предупреждает дальнейшую А. Опыты со стекающей пленкой проводились на стеклянной колонне диам. 2,46 *см* и высотой 1 *м*; опытные данные охватывают следующую область изменения переменных: расход воды 0,332—0,768 *см³/сек см* (в размерности *см* относится к периметру пленки); расход воздуха 166—2740 *см³/сек*; расход I 1,6—40,6 *см³/сек*. Найдено, что общий коэфф. массобмена K_G не зависит от расхода жидкости и определяется скоростью диффузии I через газовую пленку. Если воздух, несущий I, влажный, то K_G определяется также скоростью р-ции между I и водой в газовой фазе, т. е. пропорционален *x*. Визуальные наблюдения показали, что в нижней части колонны со стекающей пленкой также образуется устойчивая пленка SiO_2.
А. Ровинский

25529. **Способы проведения ионообмена. Часть II. Статика и кинетика ионообмена. Беккер-Бост** (Verfahrenstechnik des Ionenaustausches. II. Teil: Statik und technische Reaktionskinetik. Becker-Boost Erich H.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 6, 411—418 (нем.; рез. англ., франц.)

Даны методы расчета скорости ионообмена при различных конц-иях р-ра. Приведена зависимость между константой скорости ионообмена и критериями подобия. Приведены расчетные ур-ния для определения частных сопротивлений в жидкой и твердой фазах. Часть I см. РЖХим, 1956, 34787 В. Реутский

25530. **О механизме массоперехода при экстракции жидкостей. Гончаренко Г. К., Климко М. С.,** Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, **8**, № 3, 101—113

Для проверки высказанного авторами предположения, что при общепринятой методике проведения экстракции лимитирующим фактором должна быть скорость р-ции на поверхности раздела фаз, а не диффузия, было проведено определение коэфф. массопередачи для различных в-в и сравнение полученных данных со значениями коэфф. диффузии. Опыты проводились на водн. р-рах уксусной, масляной, бензойной, салициловой к-т, фенола и анилина. В качестве р-рителей применяли бензол и амилацетат. Экстракцию проводили в стеклянной колонке высотой 400 *мм* и диам. 22 *мм* при одинаковых гидродинамич. условиях, чтобы различие коэфф. массопередачи для разных в-в можно было отнести только за счет индивидуальных свойств экстрагируемого в-ва. Найдено, что коэфф. массопередачи не соответствует коэфф. диффузии. Из опытных данных делается вывод, что в обычных условиях проведения экстракции диффузия настолько мало влияет на массопередачу, что не определяет его. Предложено объяснение процесса массопередачи, учитывающее связь молекул растворенного в-ва с молекулами р-рителя. К. Сакодынский

25531. **К вопросу о движущей силе экстракции. Гончаренко Г. К., Седашова Е. Г., Нестеренко Г. Г.,** Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, **8**, № 3, 97—100

Изучен характер изменения рабочих конц-ий по высоте экстракционной колонны диам. 50 *мм*, заполненной керамич. кольцами 10 × 10 *мм*. Эксперименты проводились на системах: бензол — уксусная к-та — вода, бензол — фенол — вода, амилацетат — уксусная к-та — вода. Колонну заполняли р-рителем и пропускали водн. р-р в кол-ве, которое в 1,7 раза превышало кол-во р-рителя. Полученные данные вызывают сомнение в правильности существующего мнения, что в случае диффузионных процессов изменение рабочих конц-ий по высоте колонны происходит линейно.
К. Сакодынский

25532. **Некоторые рабочие характеристики экстракционного аппарата с перемешивающим устройством. Холмс, Шейфер** (Some operating characteristics of the pump-mix mixer settler. Holmes J. H., Schafer A. C.), Chem. Engng Progr., 1956, **52**, № 5, 201—204 (англ.)

Исследована работа экстракционного аппарата типа смеситель-отстойник (РЖХим., 1956, 27947). Аппарат состоял из 16 последовательных ступеней: ширина 7,6 *см*, длина 12,7 *см*, высота 27,9 *см*, емк. 2,62 *л*. Использовалась система метилизобутилкетон — уксусная к-та — вода, которая обладает постоянной взаимной растворимостью органич. и водн. фаз и почти постоянным коэфф. распределения. Перед каждым опытом органич. фаза насыщалась водой, а водн.— органич. фазой для уменьшения изменения объема при взаимодействии фаз. Установлено, что эффективность может достигать 95—100% при соответствующем подборе скорости вращения перемешивающего устройства и производительности. В исследованных пределах (450—550 об/мин) эффективность прямо пропорциональна скорости вращения. Эффективность аппарата почти на 10% ниже при извлечении уксусной к-ты из органич. фазы водой, чем при извлечении уксусной к-ты из воды органич. фазой. Предложены ур-ния для определения эффективности различных типов экстракторов. К. Сакодынский

25533. **Некоторые факторы, влияющие на свойства капель в системах жидкость — жидкость. Гарнер, Скелленд** (Some factors effecting droplet behaviour in liquid — liquid systems. Garner F. H., Skelland A. H. P.), Chem. Engng Sci., 1955, **4**, № 4, 149—158 (англ.; рез. франц.)

25534. **Сравнительные испытания вальцевой сушилки. Кайзер** (Vergleichende Messungen an einer Trommel-Trockenmaschine. Kaiser F.), Z. Techn. Überwachungs-Vereins München, 1954, **6**, № 4, 74—80 (нем.)

Испытана вальцевая сушилка (С), состоящая из 10 вальцев диам. 575 *мм* и длиной 2,4 *м*, обогреваемых изнутри паром. Исследована сушка 3 сортов тканей из искусств. волокна с влажностью 50—58%. Скорость

движения материала регулировалась так, чтобы достигалась постоянная конечная влажность, составлявшая для различных тканей 5,1—11%. Установлено, что производительность С сильно зависит от свойств высушиваемого материала (особенно от плотности), а уд. расход тепла уменьшается с увеличением кол-ва удаляемой воды; при 280 *кг/час* уд. расход тепла составляет 800 *ккал/кг* воды. Сравнительные испытания показали, что расход тепла в воздушных С значительно больше. Расход электроэнергии на перемещение материала в вальцевой С составлял 1 *квт* и был значительно ниже, чем в воздушных С. При одинаковых условиях затраты при работе на воздушных С оказались значительно выше, чем на вальцевых.

В. Коган

25535. Основы химической техники. Интерпретация данных по кинетике. I. II. III. Корриган (Chemical engineering fundamentals. Interpretation of kinetic data — I. II. III. Corrigan Thomas E.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 4, 199—204; № 5, 203—206; № 6, 253—256 (англ.)

I. Изложены методы интерпретации эксперим. данных по изучению кинетики гетерог. каталитич. р-ций (РЖХим, 1956, 70633). Перечислены условия опыта (изотермичность процесса и др.) и способы определения влияния внешней диффузии на скорость процесса. Указаны графич. методы определения влияния диффузии; если кривые $x = f(W/F)$ при разных значениях W совпадают, то влияние внешней диффузии ничтожно (x — степень конверсии, F — весовая скорость реагентов, W — вес катализатора). Рассмотрены методы определения начальной скорости r_0 р-ции 2 типов — $A \rightleftarrows R + S$ и $A + B \rightarrow R + S$ при $x \rightarrow 0$. и $W/F \rightarrow 0$, соответственного выбора возможного механизма процесса и определения постоянных ур-ния кинетики р-ции, сопоставляемых с опытными данными.

II. Определения r_0 при $x \rightarrow 0$ и $W/F \rightarrow 0$ иногда недостаточно для правильного выбора механизма р-ции и определения ее констант скорости κ, равновесия K и постоянных ур-ния р-ции. Кроме r_0 определяется также r при конечном значении x. Предложено несколько методов определения r. Предварительное определение K производится из графика построенного в координатах $x - W/F$ при равновесном значении x, когда кривая асимптотически приближается к оси ординат. После определения r и постоянных ур-ния следует проверка r для ряда значений x и сопоставление с эксперим. данными. Значения κ и K определяются и сопоставляются с эксперим. данными для ряда т-р и графически отображаются в координатах: $\lg k$ (соответственно $\lg K$) — $1/T$. Полученные кинетич. ур-ния могут быть использованы при проектировании промышленных контактных реакторов с неподвижным слоем катализатора.

III. Рассмотрены возможности применения результатов обработки эксперим. данных по изучению гетерог. каталитич. р-ций в газовой фазе и полученных на их основе кинетич. ур-ний р-ций к проектированию контактных реакторов со слоем катализатора, находящегося в псевдоожиженном состоянии: 1) для случая незначительных величин отношения высоты к диаметру H/D контактной зоны; 2) для случая значительных величин H/D (трубчатые реакторы). Графич. методы определения r_0 на основе эксперим. данных для ур-ния типа $A + B \rightleftarrows R + S$ при $X = 0$ и $W/F = 0$ пояснены числовыми примерами. Н. Кононов

25536. Аналитические методы расчета цилиндрического реактора. Синдо, Кубота (圓筒形反應管の半徑方向の溫度と組成分布を考慮する數值解法. 進藤益男, 久保田宏), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 10, 487—493 (япон.; рез. англ.)

Для решения дифференциальных ур-ний, описывающих процесс в цилиндрич. реакторах, был применен улучшенный аналитич. метод. При этом учтено распространение тепла и реагирующего компонента в радиальном направлении.

Chem. Abstrs, 1956, № 1, 6b. M. Hirata

25537. Методика расчета контактного узла двухступенчатой конверсии окиси углерода. Кириллов И. П., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 5, 74—79

Изложен метод расчета конвертора для каталитич. конверсии CO, протекающей в двух ступенях — высокотемпературной, где взаимодействует основное кол-во CO, и низкотемпературной, где степень конверсии увеличивается (понижение т-ры после 1-й ступени достигается введением воды в испаритель). Слой контактной массы при расчете разбивается на m участков, причем предполагается, что в каждом из них процесс протекает изотермически. Приведены ур-ния для вычисления объема катализатора в обеих ступенях конверсии. И. Зимаков

25538. Процессы в псевдоожиженном слое. Лебейс (Moving-bed processes. Lebeis E. H.), Engng J., 1956, **39**, № 7, 915—920 (англ.)

Рассмотрены процессы, проводимые в псевдоожиженном слое (каталитич. крекинг, нагревание газов), и ограничения применимости этого процесса, связанные со свойствами зернистого материала, рабочей т-рой, давлением и тепловым эффектом р-ции.

С. Забродский

25539. Перемешивание газа в «кипящем» слое. Лавровский К. П., Розенталь А. Л., Химия и технол. топлива, 1956, № 3, 17—21

С помощью эксперим. данных Джиллиленда и Мейсона (Gilliland E. R., Mason E. A., Industr. and Engng Chem., 1952, **44**, 218) подтверждена возможность применения теоретич. ур-ния авторов (РЖХим, 1956, 67372), описывающего процесс изменения конц-ий вследствие перемешивания газа при хим. р-ции в псевдоожиженном слое пылевидных частиц.

Н. Баскина

25540. Физическое объяснение эмпирических законов дробления. Уокер, Шоу (A physical explanation of the empirical laws of comminution. Walker D. R., Shaw M. C.), Mining Engng, 1954, **6**, № 3, 313—320. Discuss № 11, 1106—1108 (англ.)

Проведено эксперим. исследование процесса дробления методом срезания стружки (при котором достигается однородность размера срезаемых частиц) и установлено, что уд. работа дробления (УРД) (работа, отнесенная к единице объема срезанного металла) подчиняется закону Кика при толщине снимаемого слоя металла, не превышающем 0,75 μ; при бо́льшей толщине срезанного слоя этот процесс с некоторыми отклонениями подчиняется закону Риттингера, т. е. закону пропорциональности УРД увеличению внешней поверхности. Для хрупких материалов (гипс, мрамор, тальк) обнаружено полное сходство кривых зависимости УРД от толщины срезаемого слоя материала; у металлов и у хрупких материалов наблюдается область постоянной УРД при очень малой толщине срезаемого слоя, область уменьшающейся УРД при увеличении толщины срезаемого слоя и область значений УРД, асимптотически приближающихся к постоянной величине, когда толщина срезаемого слоя превосходит определенную величину. Таким образом, УРД определяется только размером получаемых частиц. Показано, что хрупкие материалы (напр., мрамор) проявляют вязкие свойства, пластически деформируются, если образцы столь малы, что не могут включать негомогенные области (напр., трещины), исключающие проявление пластич. свойств.

Поэтому процесс дробления хрупких материалов можно отождествить с процессом дробления металлов резанием, т. е. с процессом преодоления сопротивления срезу и сопротивления трению, и распространить на него закономерность, которая была установлена для металлов, т. е. зависимость УРД только от размеров частиц. Этим отвергается теория Кика, т. е. теория Риттингера, которая, по мнению авторов, не имеет физ. смысла и экспериментально не подтверждается. Е. Хургин

25541. Рациональные методы работы шаровой мельницы. Заксе (Rationelle Arbeitsmethoden für die Kugelmühle. Sachse Ernst), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 10, 374—380 (нем.)

Описывается опыт применения шаровой мельницы для приготовления красителей. Даются рекомендации по дозировке компонентов пасты красителя, степени наполнения мельницы шарами и обрабатываемым материалом, размерам шаров и оптимальной скорости вращения барабана. Для повышения эффективности работы мельницы рекомендуется на внутренней ее поверхности устанавливать несколько ребер, располагаемых параллельно оси вращения. Приводятся данные по размолу различных пигментов. Н. Баскина

25542 Д. Исследование методом радиоактивных изотопов процесса конвективной сушки. Шубин А. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1956

25543 П. Многотрубный сепаратор для смеси жидкости и газа. Росси (Liquid gas separator embodying multiple tubular elements. Rossi Giovanni). Канад. пат. 518168, 8.11.55

Описано устройство для разделения смеси газов (паров) и жидкостей, которое производится за счет резкого (под углом 90°) изменения направления движения протекающей по трубам смеси. В качестве устройств для такой сепарации предложено 7 вариантов соединения отрезков прямых труб в батареи, состоящие из параллельных прямых элементов и перпендикулярных связей между ними. Ю. Скорецкий

25544 П. Фильтры для воздуха (Air filters) [Hydrovane compressor Co., Ltd]. Англ. пат. 736558, 7.09.55

Фильтр предназначен для отделения масляных частиц от сжатого воздуха, выходящего из компрессора, и устанавливается непосредственно на ресивере; он представляет собой цилиндрич. корпус, содержащий 2 последовательных войлочных фильтрующих слоя. Фильтр снабжен 2 клапанами одностороннего действия: впускающим очищ. от масла воздух в ресивер; выпускающим уловленное масло по мере накопления. Ю. Скорецкий

25545 П. Электрофильтры. Уорбертон, Морли (Electrostatic precipitators. Warburton Ray W., Morley Frank W.) [Westinghouse Electric Corp.]. Канад. пат. 518342, 8.11.55

Описана система периодич. промывки электродов электростатич. воздухоочистителя с разделенными процессами ионизации и осаждения частиц, составленного из отдельных ячеек. Система работает автоматически, включаясь через заданные интервалы времени посредством двух электрич. таймеров через панель управления, осуществляющую последовательный ряд операций: а) включение сигнала промывки; б) закрывание дроссельных клапанов для прекращения потока воздуха через промываемую секцию; в) отключение источника питания электрофильтра током высокого напряжения; г) включение электродвигателя насоса, подающего через электротермостат воду на промывку; д) включение электродвигателя, перемещающего подвижное струйно-промывное устройство вертикально вдоль ячеек электрофильтра; е) включение реверсора для возвратного хода струйно-промывного устройства; ж) соответствующая серия включений и отключений обратной последовательности, восстанавливающих нормальную работу промытого электрофильтра. Ю. Скорецкий

25546 П. Способ и аппарат для коагуляции диспергированных в жидкости частиц воздействием механических колебаний. Притль (Sätt att medels mekaniska svängningar behandla i en vätska fördelade partiklar, särskilt för konstgjord kristallbildning, samt anordning för utförande av sättet. Prietl F.) [International Physical Establishment]. Швед. пат. 151306, 30.08.55

Предложено устройство для коагуляции диспергированных в жидкости мелких частиц с помощью одновременного воздействия колебаний звуковой частоты и вибраций. К. Герцфельд

25547 П. Коагуляция тонкой взвеси твердых частиц в жидкости. Кросли (Coagulation of finely divided suspended solids. Crossley James E.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 512449, 3.05.55

Описан метод непрерывного осветления р-ра $Al_2(SO_4)_3$ (**I**). Р-р **I**, содержащий взвешенные частицы нерастворимых материалов, подвергается осторожному перемешиванию в сосуде. Жидкость поступает в середину сосуда, куда вводится также коагулянт (20%-ный водн. р-р клея) из расчета 0,11—0,25 *г* сухого клея на 1 *л* жидкости. Зона поступления жидкости и коагулянта характеризуется малыми линейными скоростями (зона смешения). Сепарационная зона находится на периферии вращающейся жидкости, где вследствие высокой линейной скорости происходит отделение скоагулированного материала за счет центробежной силы и осветление р-ра **I**. Ю. Скорецкий

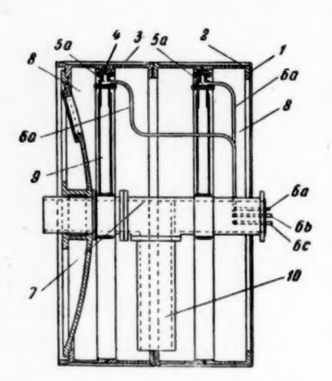
25548 П. Метод и устройство для фильтрации жидкостей на вращающихся барабанных фильтрах. Вальквист (Verfahren und Vorrichtung zum Filtrieren von Flüssigkeiten mit Trommeldrehfiltern. Wallquist Ivar). Пат. ФРГ 939989, 8.03.56

Метод нанесения на поверхность бесконечной ленты фильтрующего слоя характеризуется тем, что образование последнего происходит при повышенном гидростатич. давлении, что способствует созданию слоя, равномерного по плотности и толщине. Устройство для осуществления метода представляет собой призматич. напорную коробку со скошенной под тупым углом к днищу передней стенкой, причем роль передней стенки играет наклоненная часть бесконечной фильтрующей ленты, опирающаяся на 2 направляющих валика, один из которых расположен ниже, а другой выше коробки. Высота слоя суспензии в коробке в несколько раз больше толщины образующегося на ленте фильтрующего слоя. Фильтрат удаляется при помощи желоба, расположенного под наклоненной частью ленты. Герметизация стыка между стенками коробки и движущейся лентой достигается при помощи резиновой или кожаной полосы. В. Реутский

25549 П. Барабанный фильтр со многими узкими ячейками, расположенными параллельно оси барабана. Вибе (Trommeldrehfilter mit einer Vielzahl schmaler, achsparalleler Zellen. Wiebe Johannes) [Selma Wiebe, geb. Wessel]. Пат. ФРГ 940287, 15.03.56

На поверхности вращающегося барабана *1* расположены узкие ячейки *2*, обтянутые фильтрующей тканью *3*. При помощи большого числа отверстий *4*, расположенных на внутренних венцах барабана, *2* попеременно сообщаются с всасывающей камерой *8* барабана (внутреннее пространство барабана) и с расположенными внутри *8* неподвижными скользящими

по поверхности венцов камерами *5a*, *5b* и *5c* (камеры *5b* и *5c* на рис. не показаны), герметично отделенными как от *8*, так и друг от друга. *5a*, *5b* и *5c* укреплены на опорном секторе *9*, помещенном на неподвижном валу *7*, и прижимаются к кольцевой поверхности венца пружинами (на рис. не показаны). Внутренние полости камер *5a*, *5b* и *5c* при помощи выводных трубок *6a*, *6b* и *6c* сообщаются с источниками сжатого воздуха и вакуума (для отсасывания фильтрата, загрязненного промывной жидкостью). Удаление основного фильтрата со дна *8* осуществляется при помощи патрубка *10*. Фильтр отличается небольшой величиной поверхности, требующей точной обработки при его изготовлении.



В. Реутский

25550 П. Фильтрующий материал. Хейде (Filtermittel. Heide Richard, von der) [Seitz-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 939446, 23.02.56

Для изготовления фильтрующих перегородок, получаемых высушиванием слоя, образованного в результате фильтрации водн. суспензии смеси волокнистых неорганич. и органич. в-в, предложено использование смеси волокнистых в-в с длиной волокон <1 *мм*, причем весовая доля неорганич. волокон должна быть 10—23%. Использование волокнистых материалов с длиной волокон <1 *мм* позволяет получать плотный однородный фильтрующий материал, обладающий повышенной механич. прочностью.

В. Реутский

25551 П. Фильтровальный вспомогательный материал. Вебер (Filterhilfsmittel. Weber Friedrich). Пат. ФРГ 941605, 12.04.56

Предложено добавление в труднофильтруемые суспензии стеклянного порошка с размерами частиц <20 μ. Опытом установлено, что наиболее подходящим является порошок, содержащий 70% частиц с размерами от 1 до 5 μ (но $\geqslant 1$ μ, так как в противном случае будут забиваться поры фильтра). Отмечено, что применение такого порошка позволяет фильтровать колл. р-ры.

В. Реутский

25552 П. Отделение тонкой пыли от порошков, имеющих склонность к агломерации. Пансинг, Рис (Elutriation of fines from powdered solids having agglomerating tendencies. Pansing William F., Ries William) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2717694, 13.09.55

Отделение тонкой пыли от порошка достигается его псевдоожижением в потоке газа, который подается снизу аппарата под решетку. Кроме того, газ дополнительно подается в верхнюю часть псевдоожиженного слоя со скоростью, достаточной для разрушения агломератов, но не вызывающей заметного истирания порошка.

С. Забродский

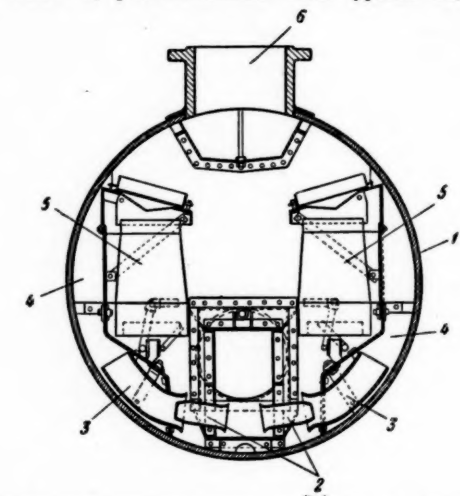
25553 П. Смеситель. Стоф (Sekoitin. Staaf Gustaf Adolf). Финск. пат. 27602, 12.04.55

Описан смеситель для жидкостей с пропеллерной мешалкой, помещенной в диффузоре, к внутренней поверхности которого прикреплены вертикальные направляющие пластины.

Я. Лапин

25554 П. Аппарат для смешения и сепарации жидкостей. Бристер (Fluid mixing and separating apparatus. Brister Paul M.) [Babcock-Wilcox and Goldie-McCulloch]. Канад. пат. 514304, 5.07.55

Аппарат (А) для смешения и сепарации 2 жидкостей с разными уд. весами или жидкости и газа может также применяться для получения насыщ. пара из перегретого. А представляет собой горизонтальный барабан *1*, в котором поддерживается постоянный уровень воды. Перегретый пар подается из сопел *2*, расположенных ниже уровня воды и



равномерно распределенных по длине А. Выходные отверстия сопел входят в изогнутые трубы *3*, в которых происходит перемешивание воды и пара. Парожидкостная смесь поступает в камеры *4*, отделенные от пространства, занимаемого водой. Из *4* парожидкостная смесь направляется в сепарационные камеры *5* с тангенциальными вводами. Каждая *5* имеет нижнее выходное отверстие для отделившейся воды, находящееся ниже ее уровня в А, и верхнее отверстие для выхода сухого пара, который удаляется из А через штуцер *6*. При использовании А для смешения двух жидкостей в *2* подается жидкость с меньшим уд. весом.

В. Коган

25555 П. Метод смешения гранулированных материалов. Ринтс, Стромкуист (Method of mixing granular materials. Reents August C., Stromquist Donald M.) [Illinois Water Treatment Co.]. Канад. пат. 513143, 24.05.55

Описан способ периодич. смешения больших кол-в гранулированных материалов различной плотности для получения однородной смеси. Смешиваемые материалы подаются в вертикальный цилиндрич. резервуар, который после этого заполняется жидкостью. По трубе в нижнюю часть резервуара поступает сжатый воздух, под действием которого образуется однородная суспензия. Объем резервуара должен быть достаточно большим, чтобы обеспечить свободное движение всех твердых частиц. Затем по трубе из середины резервуара удаляют жидкость, продолжая подавать в него воздух; при этом твердые частицы, постепенно оседая, образуют однородную смесь. При достижении определенной высоты слоя осадка, удаление жидкости производится по трубе из

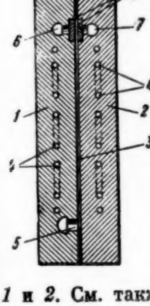
нижней части резервуара, а воздух подается по трубе в среднюю часть резервуара. Б. Сумм

25556 П. Холодильная установка, использующая углекислоту. Рейберн (Refrigerator employing carbon dioxide. Rayburn Alden G.) [Raybrook Co.]. Пат. США 2719409, 4.10.55

Описана холодильная установка, в которой для привода компрессора используется газовый мотор, работающий на сжатой CO_2. Жидкая CO_2 находится в баллонах, откуда через автоматич. редукционное устройство направляется в газовый мотор, где расширяется, совершая при этом работу и охлаждаясь. Холодная CO_2 поступает в теплообменник, включенный параллельно с испарителем хладоагента, здесь она нагревается, воспринимая тепло от охлаждаемой среды. Затем CO_2 проходит через теплообменник — конденсатор, где происходит дальнейшее ее нагревание за счет конденсации паров хладоагента, сжатого в компрессоре. Отсюда CO_2 выводится в атмосферу через рубашку, охлаждающую цилиндр компрессора. Ю. Петровский

25557 П. Аппарат для разделения жидкостей методом термодиффузии (Apparatus for separating liquids by thermal diffusion) [Standard Oil Co.]. Англ. пат. 725753, 9.03.55

Аппарат состоит из двух непроницаемых для жидкостей плит *1* и *2*, между которыми при соединении образуется зазор *3* шириной < 3,7 *мм*. При различных т-рах *1* и *2* поддерживаются с помощью жидкостей, циркулирующих в змеевиках *4*. Жидкая смесь, подлежащая разделению, вводится в *3* по каналу *5*, расслаивается под влиянием температурного поля, создаваемого *1* и *2* в *3*, а продукты разделения выводятся через каналы *6* и *7*, на входе в которые установлены пористые металлич. или керамич. перегородки *8*. Ввод жидкой смеси может осуществляться в среднюю часть *3*, а вывод продуктов разделения — через каналы, расположенные в противоположных сторонах *1* и *2*. См. также РЖХим, 1956, 70647, 70649, 70650. Ю. Петровский



25558 П. Аппарат для контактирования пара и жидкости. Ламбер (Vapor-liquid contact apparatus. Lambert Pierre) [The Lummus Co.]. Пат. США, 2725343, 29.11.55

Аппарат для ректификации больших кол-в легко разгоняемых смесей состоит из исчерпывающей *1* и укрепляющей *2* колонн. Подлежащая разделению парожидкостная смесь подается через штуцер *3*. Колонна *1* имеет небольшой (по сравнению с *2*) диаметр и снабжена тарелками обычной конструкции. *2* разделена на две секции — верхнюю, в которой установлены тарелки *4*, эффективно работающие при больших расходах пара и жидкости, и нижнюю, в которой установлены колпачковые тарелки *5*, эффективные при больших расходах пара и относительно небольших расходах жидкости. Для уменьшения диаметра колонны *2* поток жидкости, стекающей с последней тарелки *4*, разделяется на две части и по трубопроводам *6* и *7* направляется на соответствующие колпачковые тарелки, образующие два параллельно работающие комплекта тарелок, куда поступает пар из сепарационного пространства *8*. В. Коган

25559 П. Выделение газов из жидкостей. Фриман, Бодуэй (Separating gases from fluids. Freeman H., Boadway J. D.). Австрал. пат. 164393, 11.08.55

Метод выделения растворенного в жидкости газа состоит в том, что в закрытой камере постоянно поддерживается спиральное движение жидкости, причем в середине камеры образуется полая газовая сердцевина, давление в которой поддерживается ниже атмосферного. Спиральное движение осуществляется за счет непрерывной подачи в камеру потока жидкости, входящего тангенциально под достаточным давлением, в результате чего значительная часть потенциальной энергии потока превращается в кинетич. энергию. Ю. Скорецкий

25560 П. Аппарат для экстракции в системе твердое тело — жидкость. Кёниг (Extraktionsvorrichtung und Verfahren zum Betrieb derselben. König Philipp) [Metall. Ges. A. G. Пат. ФРГ. 938010, 19.01.56

Конструкция аппарата для непрерывной экстракции различных в-в жидкостями из измельченных твердых в-в (табак, кофе, семена масличных растений) позволяет осуществить противоток или смешанный ток р-рителя и подвергаемого обработке твердого в-ва. Основными частями аппарата являются перфорированная лента *1*, вращающаяся на барабанах *2*, и прилегающая к верхней части ленты рамная цепь *3*, стенки звеньев которой образуют отделенные друг от друга ячейки. *1* и *3* движутся с одинаковой линейной скоростью. Твердый материал загружается из бункера *4* и, попадая в движущиеся ячейки, перемещается вместе с ними. В конце *1* твердый материал пересыпается в бункер или на другую ленту, аналогичную описанной. Отработанный материал ссыпается в бункер и удаляется из аппарата. Р-ритель из напорного бака поступает в форсунки и орошает обрабатываемый твердый материал. Экстракт стекает в разделенный перегородками короб *5*, находящийся под верхней ветвью ленты. Из отсеков короба *5*, экстракт насосами подается на орошение. В зависимости от способа коммуницирования насосов могут быть осуществлены различные способы относительного движения твердой и жидкой фаз — противоток или смешанный ток. В. Коган

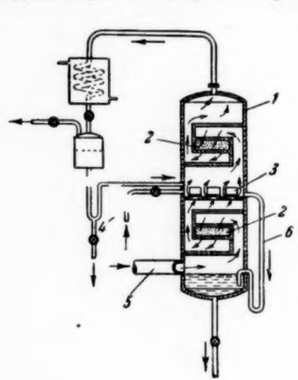
25561 П. Непрерывная фракционная кристаллизация (Continuous fractional crystallization process and apparatus therefor) [Phillips Petroleum Co.]. Англ. пат. 734754, 10.08.55

Способ проведения непрерывного процесса фракционной кристаллизации (К) заключается в том, что кристаллы, образовавшиеся путем охлаждения смеси до определенной т-ры, направляются в зону с более высокой т-рой. Нерастворившиеся в этой зоне кристаллы направляются для дальнейшей обработки в зону с еще более высокой т-рой, а жидкость поступает в предыдущую зону с более низкой т-рой. Путем многократного повторения указанных стадий осуществляется непрерывный противоточный процесс разделения. К может проводиться в серии кристаллизаторов, соединенных так, чтобы обеспечивался противоток твердой и жидкой фаз, а также в вертикальном или горизонтальном кристаллизаторах с противоточ-

ным движением фаз. В последнем твердая фаза перемещается при помощи скребкового транспортера. Твердая фаза, обогащенная компонентом с более высокой т-рой К, отбирается из крайнего элемента с наивысшей т-рой, а жидкость, обогащенная компонентом с более низкой т-рой К, из другого крайнего элемента с наинизшей т-рой. Подача исходной смеси производится в один из промежуточных элементов. В. Коган

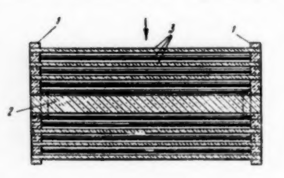
25562 П. Аппарат для каталитического изотопного обмена. Барр (Catalytic apparatus for isotope exchange. Barr Frank T.) [United States Atomic Energy Commission]. Канад. пат. 519811, 20.12.55

Аппарат для проведения каталитич. изотопного обмена между парами жидкости и газом состоит из вертикального корпуса *1*, в котором расположены слои катализатора *2* и колпачковые тарелки *3*. Жидкость, подлежащая обогащению требуемым изотопом, подается по трубе *4*. Обогащенная жидкость собирается в нижней части аппарата, в которой имеется приспособление для ее испарения. Образующиеся здесь пары смешиваются с газом, подаваемым в нижнюю часть аппарата по трубе *5*, и поднимающаяся паро-газовая смесь проходит через *2*. Между соседними слоями катализатора находятся колпачковые тарелки, на которых осуществляется контакт жидкости и паро-газовой смеси. Жидкость перетекает с тарелки на тарелку по переливным трубам *6*, минуя слои катализатора. Парогазовая смесь, не содержащая заданного изотопа, отбирается из верхней, а обогащенная жидкость — из нижней части аппарата. В. Коган



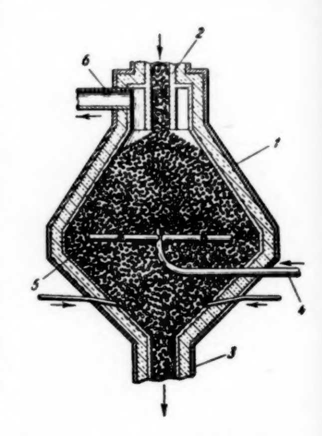
25563 П. Установка для каталитического контактирования. Гудри (Catalytic contacting unit. Houdry Eugene J.) [Oxy-Catalyst, Inc.]. Пат. США 2730434, 10.01.56

Контактный аппарат состоит из 2 квадратных плит *1*, жестко скрепленных друг с другом при помощи центрального стержня *2* круглой или прямоугольной формы. В расположенные друг против друга отверстия плит *1* вставлены стержни *3* из керамики или другого твердого пористого материала, покрытые слоем каталитич. массы. Во избежание напряжений, обусловленных изменениями т-ры, концы стержней *3* жестко закреплены лишь в отверстиях одной из плит, тогда как другие концы имеют возможность свободно скользить в отверстиях другой плиты. *1* и *2* могут быть выполнены из керамики или другого твердого термостойкого материала. Поперечное сечение *3* может иметь круглую, овальную или фасонную форму. При использовании *3* с овальной или круглой формой поперечного сечения их располагают в шахматном порядке. Описанный аппарат может быть использован при осуществлении высокотемпературных каталитич. р-ций, напр., при синтезе спирта, окислении ацетилена, а также гидрогенизации топлива. Поток контактируемой жидкости или газа проходит в направлении стрелки. Преимущества аппарата: отсутствие истирания катализатора; незначительные потери давления; возможность регулирования т-ры, обусловленная возможностью изменять скорость каталитич. р-ции путем изменения турбулентности потока контактируемой жидкости или газа в широких пределах при изменении числа и расположения контактных стержней. В. Реутский



25564 П. Реактор для конверсии углеводородов с нагреванием инертными крупнозернистыми твердыми частицами. Унбер (Pebble heater reactor employed in the conversion of hydrocarbons, with the use of inert solids. Weber Louis J.) [Phillips Petroleum Co]. Пат. США 2736686, 28.02.56

Предложены метод и аппарат для крекинга и конверсии углеводородов. Аппарат состоит из корпуса *1*, имеющего внутри 2-слойную обмуровку и снабженного штуцерами *2* и *3*, служащими соответственно для ввода в реактор нагретых выше т-ры крекинга огнеупорных химически инертных твердых частиц и отвода из реактора отдавших свое тепло частиц. Подача углеводородов осуществляется по трубе *4* через распределитель *5*. Пары углеводородов поднимаются вверх с увеличивающейся (за счет сужения сечения реактора) скоростью противотоком к оседающему под действием силы тяжести слою теплоотдающих частиц. Образующиеся продукты крекинга отводятся по трубе *6*. Нагревание теплопередающих твердых частиц осуществляется дымовыми газами в нагревательной камере, расположенной над реактором и аналогичной ему по конструкции. Частицы, отдавшие в реакторе тепло, поступают на элеватор и вновь подаются в нагревательную камеру. В. Реутский



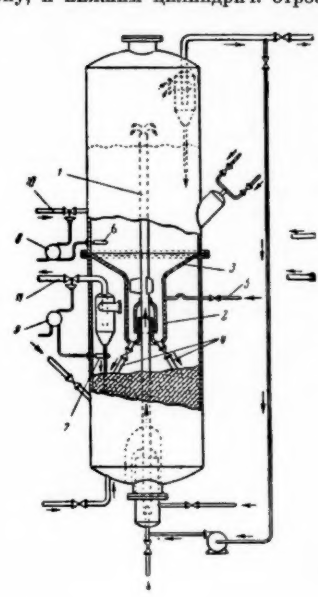
25565 П. Способ проведения эндотермических газовых реакций. Хаш (Processes of apparatus for the production of endothermic gas reaction products. Hasche Rudolph L.). Канад. пат. 519876, 27.12.55

Описан способ непрерывного проведения эндотермич. газовых р-ций с помощью периодически переключающихся регенераторов (Р), заполненных насадкой из перфорированных листов. Исходная смесь, состоящая из NH_3, углеводородов и воздуха, пропускается через 1-й Р, в котором нагревается до т-ры, достаточной для начала окисления NH_3. Далее газы направляются в реакционную камеру (РК), в которой продолжается эндотермич. р-ция, идущая за счет теплоты, выделяющейся при сжигании углеводородов в этой же камере. Образовавшиеся продукты охлаждаются во 2-м Р. Время пребывания газов в Р 0,3 сек., в РК 0,05 сек. Б. Сумм

25566 П. Метод осуществления взаимодействия мелкодисперсных твердых частиц с различными потоками газа в расположенных друг над другом обособленных контактных зонах. Леффер (Method

for contacting sub-divided solid particles with different fluid streams within separate superimposed contacting zones. Leffer Frederick W.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2735803, 21.02.56

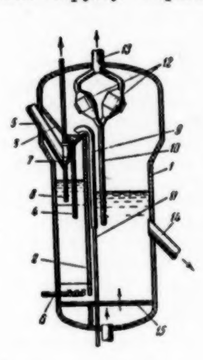
Предложено устройство для предотвращения взаимного перемешивания 2 газовых потоков во время пересыпания частиц катализатора из верхней зоны аппарата в нижнюю. Частицы катализатора пересыпаются в кольцевой зазор между трубой *1*, служащей для возврата катализатора в верхнюю контактную зону, и нижним цилиндрич. отростком *2* перегородки *3*, поперечное сечение которого значительно меньше поперечного сечения каждой из смежных контактных зон, и поступают затем по трубам *4* в нижнюю контактную зону. Во избежание перемешивания газов из верхней и нижней контактных зон в *2* создается газовый затвор. Нейтр. газ для создания затвора поступает в *2* по трубе *5*, расположенной между верхним и нижним концами *3*, и расширяется затем в обе стороны кольцевого зазора за счет разности давлений. Вблизи от концов перегородки *3* установлены датчики давления *6* и *7*, сблокированные с регуляторами давления *8* и *9* на линиях *10* подачи реакционного газа в верхнюю контактную зону и на линии *11* выхода газа из нижней контактной зоны, для предотвращения возможности превышения давления в какой-нибудь из контактных зон по сравнению с давлением в газовом затворе.



В. Реутский

25567 П. Установка и метод для регенерации тонкодисперсных негорючих твердых материалов в псевдоожиженном слое. Трейнер, Бордер (Verfahren und Vorrichtung zum Regenerieren feinverteilter, nicht brennbarer fester stoffe. Trainer Richard Pinckney, Border Lawson Elwood). [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 934583, 27.10.55

Способ состоит в первоначальном удалении части углеродсодержащей примеси посредством очищающего газа и последующего прокаливания остатка углеродсодержащей примеси в потоке горящего газа. Установка используется для регенерации катализаторов (К) органич. синтеза и каталитич. крекинга. Регенератор представляет собой вертикальный сосуд *1* с расширяющейся верхней частью для снижения скорости газа в зоне осаждения взвешенного К. Сосуд разделен перегородкой *2* на зону очистки (ЗО) (слева) и зону прокаливания (ЗП) (справа). Регенерируемый К поступает в ЗО через питательный штуцер *5* и, находясь в псевдоожиженном состоянии, стекает в нижнюю часть аппарата, где через щель под *2* попадает в ЗП и, окончательно очищ., выводится через штуцер *14*. Очищающий газ подается распределительным устройством *6*, движется противотоком движению катализатора и через трубу *8*, снабженную циклоном *7*, выводится наружу. Горючий газ, проходя



распределительную решетку *15*, воспламеняется и пронизывает толщу взвешенного К, покидая ЗП через трубу *10*, циклоны *12* и штуцер *13*. Часть взвешенных частиц К подхватывается газом, поступающим по трубе *11*, и увлекается по трубе *9* в желоб *3*, откуда она вновь ссыпается в ЗО. Хороший теплообмен через *2* и поступающий по трубе *4* горячий катализатор позволяет поддерживать в ЗО высокую т-ру. Движение К в системе реактор — регенератор осуществляется за счет разности плотностей пылеобразного в-ва. Описан вариант установки, отличающейся наличием двух ЗО, расположенных одна над другой и соединенных трубопроводом.

В. Гриншпун

См. также: Гидродинамич. процессы: св-ва «идеальной» жидкости 22201; электроосаждение 22587; гидроциклоны 24165; сопротивление фильтрации 24928. Тепловые процессы: пластинчатые холодильники 25184. Механич. процессы: измельчение глин 23980. Процессы массопередачи: адсорбция электролитов силикагелем 22568; сушка керамических изделий 23928; экстракция растительного сырья 24688. Псевдоожижение в ядерных реакторах 23697, 23698.

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы: *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

25568. Роль измерения в автоматике. Бюиссон (Le rôle de la mesure dans l'automatisme. Buisson P.), Mesures et contrôle industr., 1956, **21**, № 229, 413—418 (франц.)

Краткий историч. обзор роли измерения в автоматике.

З. Хаимский

25569. Предпосылки и пути введения техники измерения, управления и регулирования производства в пищевую промышленность. Лемке (Voraussetzungen und Wege für die Einführung der Betriebsmeß-, Steuerungs- und Regelungstechnik in der Lebensmittelindustrie. Lemke Hans), Lebensmittel-Ind., 1956, **3**, № 10, 322—324 (нем.)

В мировом масштабе затраты на введение техники измерения, управления и регулирования составляют ~ 8% от капиталовложений. В ГДР до сего времени эти затраты ⩽2%. Затраты на автоматизацию окупаются в срок от 6 до 12 месяцев. В качестве примера приводится схема автоматизации парового котла,

в которой предусмотрено: 1) автоматич. регулирование подачи топлива и воздуха в соответствии с потреблением тепла; 2) обеспечение экономичности горения путем регулирования соотношения расходов воздуха и топлива; 3) поддержание постоянного давления в топке согласно требованиям процесса; 4) поддержание уровня воды в котле; 5) поддержание постоянства т-ры пара путем регулирования кол-ва охлаждающей воды. Все регуляторы гидравлич. Стоимость всей системы 15 000—18 000 марок. И. Ихлов

25570. Использование излучений радиоизотопов в измерительной технике. Иордан Г. В сб.: Применение атом. энергии в мирных целях. М., 1956, 67—87

Краткое описание принципа действия и основные технич. характеристики типичных приборов, использующих излучение радиоизотопов, уже переданных или передаваемых в серийное произ-во (уровнемеры со следящей системой, толщиномеры для стальных и хлопчатобумажных лент, плотномеры пульпы и жидкости, манометры абс. давления и т. д.). Рассматриваются некоторые перспективные схемы измерительных приборов, использующих излучение радиоизотопов. М. Людмирский

25571. Автоматика для деаэратора. Корнилов, Толстов (Автоматика для деаэратора. Корнiлов Ю. Г., Толстов В. М.), Автоматика. АН УРСР, 1956, № 3, 85—90 (укр.; рез. русс.)

Приводится описание разработанного авторами нового блок-регулятора для деаэратора, состоящего из заключенных в одном блоке электромеханич. изодромных регуляторов уровня и давления. Вместо дорогих и сложных ртутных изодромов в них применяются масляные, а рычажная связь заменена гидравличёской. М. Людмирский

25572. Ионизационные манометры для измерения высокого вакуума. Муса (Manometre de ionizare pentru măsurarea vidului înaintat. Musa G.), Metrol. apl., 1956, **3**, № 6, 10—16 (рум.; рез. русс. франц.)

Описаны принцип действия, тарировка и условия эксплуатации ионизационных манометров с пределами измерения от 10^{-3} до 10^{-11} *мм* рт. ст. З. Хаимский

25573. Импульсомер и исследование его работы. Келлер С. Ю., Науч. зап. Львовск. с.-х. ин-т, 1955, **5**, 296—310

Предлагаемый для измерения скоростей течения газов, паров, жидкостей и воздуха новый прибор — импульсомер состоит из 3 частей: остова, который при измерении скорости струи ввинчивается в трубопровод, площадки-маятника, устанавливаемой в трубопроводе перпендикулярно его оси и связанной с указательной стрелкой, и шкалы, показывающей отклонение стрелки маятника в градусах. Из приведенных ф-л следует, что угол отклонения площадки маятника от вертикального положения (положение равновесия при отсутствии расхода) является функцией веса маятниковой площадки, ее площади, уд. веса струи (постоянные величины) и скорости измеряемого потока. Рассматриваются требования, предъявляемые к отдельным конструктивным элементам прибора. Приводится описание принципа действия, конструкции и технич. характеристик импульсомеров для измерения скорости воды в открытых руслах и для измерения скорости ветра. М. Людмирский

25574. Усовершенствование мокрого газового счетчика. Окада, Вада, Мурата (湿式ガスメーターの性能向上について. 岡田嘉信，和田功，村田守)，中央計量検定所報告, Тюо кэйрё кэнтэйсё хококу, Rept Centr. Inspect. Inst. Weights and Measures, Tokyo, 1955, **4**, № 2, 43—53 (япон.; рез. англ.)

Описаны результаты усовершенствования конструкции мокрого газового счетчика. Погрешность измерения кол-ва газа усовершенствованным счетчиком составляет ± 0,2%. Г. Масленникова

25575. Измерение температуры газа в производственных условиях. Годридж, Джэксон, Терлоу (The industrial measurement of gas temperature. Godridge A. M., Jackson R., Thurlow G. G.), Trans Soc. Instrum. Technol., 1956, **8**, № 3, 103—125, Discuss. 125—132 (англ.)

При автоматич. регулировании т-ры газа часто нет необходимости в знании истинной его т-ры, в этом случае можно пользоваться обычными термопарами или термометрами сопротивления в чехлах. В тех случаях, когда необходимо более точно знать т-ру газа, необходимы другие средства измерения, напр., всасывающие пирометры (П), калориметрич. термометры или пневматич. П. Всасывающий П состоит из ряда концентрич. трубок, внутри которых помещена термопара в чехле. Газ с большой скоростью просасывается мимо термопары, чем значительно увеличивается теплоотдача от газа к термопаре. Окружающие трубки являются экранами, защищающими термопару от потерь тепла излучением. В калориметрич. П газ всасывается в трубку, в которую впрыскивается вода. Расходы газа и воды поддерживаются постоянными, и измеряется т-ра выходящей воды. В пневматич. П газ просасывается последовательно через 2 диафрагмы или трубы Вентури. Через 1-ую диафрагму газ проходит горячим, затем охлаждается и проходит через 2-ую диафрагму. Т-ра газа определяется по ф-ле: $T_1 = KT_2\Delta P_1/\Delta P_2$, где T_1 — т-ра газа, проходящего через горячую диафрагму, T_2 — через холодную диафрагму, K — коэфф.; ΔP_1 и ΔP_2 — перепады давления на диафрагмах. При применении электрич. датчиков для измерения т-ры и перепада давлений и простейшего счетно-решающего устройства можно получить непосредственный отсчет измеряемой т-ры. Применение труб Вентури делает устройство менее чувствительным к загрязнению пылью. Прибор очень прост и пригоден для широкого диапазона измерения т-ры. За доли секунд показания прибора достигают 90—95% от любого измерения т-ры и «подползают» остальные 5% за 5—10 сек. Приведены примеры измерения т-ры газов в производственных условиях. Одним из новых методов измерения т-ры газов является звуковой метод, основанный на изменении скорости распространения звука в газе в зависимости от его т-ры. Этот метод находится в стадии разработки. И. Ихлов

25576. Современные методы и электронные системы радиационной пирометрии. Свет Д. Я., Приборостроение, 1956, № 8, 15—17

Рассматриваются законы и области применения цветовой пирометрии, основанной на измерении отношения интенсивностей двух квазимонохроматич. излучений в различных областях спектра. На основании проведенных исследований делается вывод, что наиболее рациональной принципиальной схемой цветового пирометра является одноканальная система, в которой величина измеряемого спектрального отношения отображается в виде значений электрич. напряжения или тока. Такие системы могут быть осуществлены как по принципу прямого измерения, так и по компенсационному. В одноканальном цветовом пирометре прямого измерения излучение попадает на фотоэлемент через обтюратор со светофильтрами (напр., красный и синий). Сигнал затем усиливается и подается на измерительный прибор. Компенсационная схема отличается наличием эталонного излучателя (лампы накаливания), управляемого усилителем в цепи обратной связи и допол-

нительным обтюратором, осуществляющим подачу на катод фотоэлемента то измеряемого излучения, то излучения от эталонной лампы. Ввиду нестабильности световых характеристик эталонной лампы накаливания компенсационный метод не отличается большой точностью, кроме того, использование обычных ламп накаливания в стеклянных баллонах при работе в ИК- и УФ-областях спектра невозможно. Приводится описание ряда приборов. М. Людмирский

25577. **Расчет неуравновешенного моста с полупроводниковым термометром применительно к измерению низких температур. Лившицин С. Е.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, 11, 90—108

Исследуются условия, при которых достигаются оптимальные чувствительность схемы и линейность шкалы указателя неуравновешенного моста с полупроводниковым термометром. Указывается, что параметры мостов, у которых переменным плечом служит маломощный датчик, следует выбирать с расчетом получения наибольшего энергетич. коэфф. (ЭК) схемы, для определения которого предложено ур-ние, применимое как для уравновешенного моста, так и неуравновешенного. Устанавливаются условия получения наибольшего ЭК различных мостовых схем. При одинаковых пределах измерения и значениях параметров ЭК неуравновешенного моста с полупроводниковым термометром в 95 раз больше, чем у аналогичного моста с проволочным термометром сопротивления градуировки № 2а. Шкалы неуравновешенных мостов с полупроводниками при правильном выборе параметров имеют лучшую линейность по сравнению со шкалой у мостов с проволочными термометрами сопротивления градуировки № 2а. При необходимости шкалы могут быть деформированы любым образом. Приводится пример расчета мостовой схемы. М. Людмирский

25578. **Автоматическое регулирование процесса термовлажностной обработки в автоклавах. Волосов Н. С., Майоров Б. А., Рожавский И. М.,** Стр-во предприятий нефт. пром-сти, 1956, № 8, 8—10

Регулирование т-ры среды в автоклаве (А) проводится в 2 стадии: прогрев изделий паром, перепускаемым из другого А, в котором к этому времени давление снижается, и впуск свежего пара из паропровода для дальнейшего повышения т-ры. Переключение трубопроводов А и регулирование т-ры по заданной программе цикла запаривания (подъем, выдержка и снижение) обеспечивается при помощи автоматич. пневматич. регистрирующего и сигнализирующего регулятора т-ры типа РЗ, имеющего программный диск и дополнительные устройства для переключения регулирующего импульса на различные клапаны. Т-ра в автоклаве измеряется с помощью термобаллона (датчик регулятора), который экранируется от стенок А экраном из силикатной массы, одинаковой по составу с запариваемым материалом, что значительно снижает влияние т-ры стенок А на показания прибора. В схеме использованы регулирующие клапаны с мембранным приводом типа ВО. М. Людмирский

25579. **Автоматический анализ газов в химической промышленности. Бадя** (Analiza automată a gazelor in industria chimică. Badea L.), Rev. chim., 1956, 7, № 8, 473—479 (рум.; рез. русс., нем.)

Рассмотрены принцип действия, способ установки, преимущества и недостатки различных газоанализаторов, применяемых в хим. пром-сти. З. Хаимский

25580. **Обзор измерений концентрации газов. Соломон** (Aspecte generale ale problemei măsurării concentraţiei de gaze. Solomon M.), Metrol. apl., 1956, 3, № 5, 10—14 (рум.; рез. русс., франц.)

Дан обзор принципов действия газоанализаторов (Г), основанных на физ. явлениях (магнитные, ИК-, масс-спектрометрич.). Эти Г по своим эксплуатационным качествам превосходят хим. Организации производства таких Г в Румынии в настоящее время экономически нецелесообразна ввиду малой потребности. З. Хаимский

25581. **Поведение в эксплуатационных условиях электрических приборов для определения концентрации. Соломон** (Comportarea în explcatare a aparatelor electrice pentru determinarea concentraţiei în CO_2 şi $CO + H_2$. Solomon Max), Metrol. apl., 1956, 3, № 3, 12—16 (рум.; рез. русс., франц.)

Автор анализирует преимущества и недостатки различных типов термокондуктометрич. и термохим. газоанализаторов для определения CO_2 и $CO + H_2$ и сравнивает их с хим. газоанализаторами. З. Хаимский

25582. **Приборы автоматического контроля содержания CO_2 в газах горения.**— (Analizadores de CO_2 en gases de combustion.—), Metalurgia y electr., 1956, 20, № 223, 64, 65, 67, 68 (исп.)

Для определения кол-ва необходимого для горения воздуха по содержанию CO_2 в газах горения может быть применен описываемый хим. автоматич. прибор «М-52», действие которого основано на определении разности объемов газа до и после поглощения из него CO_2. Приводятся указания о выборе пластмассы для внутренней обкладки прибора в зависимости от хим. природы газа и графики потерь избытка воздуха и горючего газа в зависимости от т-ры и содержания CO_2. Е. Стефановский

25583. **Контроль процесса карбонизации в осадительных колоннах по значениям величин pH. Войцеховский А. Е., Страшок А. Ф., Гришко Л. В.,** Тр. Всес. ин-та сод. пром-сти, 1956, 9, 65—82

Излагается работа по непрерывному контролю процесса карбонизации в осадительных колоннах по значению величины pH, измерение которой проводилось с помощью стеклянных электродов, ввиду того, что имеющиеся в р-ре сульфиды не оказывают на них вредного влияния. Установлено, что наиболее стабильные показания дают электроды, изготовленные из стекла типа ЭС № 1. Измерение величины pH карбонизированного рассола дает возможность непосредственно судить о значениях таких важных комплексных технологич. показателей, как процент карбонизации и отношение CO_2/прямой титр. Отмечается, что все вопросы, касающиеся теории карбонизации и связанные с измерением величины pH, должны быть в дальнейшем проверены и уточнены путем измерений со стеклянным электродом, поскольку приведенные в некоторых теоретич. и прикладных исследованиях процесса карбонизации величины pH измерялись не вполне точно, так как авторы работ применяли либо колориметрич. метод, дающий значительные солевые ошибки, либо работали с Sb-Cd-электродами, которые вообще мало пригодны для измерения величин pH в содовой пром-сти. М. Людмирский

25584. **Промышленная автоматика с применением оборудования «Изодин».**— (L'automatisme industriel par les équipements «Isodyne».—), Mesures et contrôle industr., 1956, 21, № 229, 419—424 (франц.)

Описана конструкция и даны ур-ния динамики двух типов пневматич. мембранных регуляторов, основанных на принципе силовой компенсации — изодромного и с предварением. Мембраны (М) изготовляются из пластмассы и имеют утолщение по периметру. Диаметр М меньше диаметра желобка в корпусе регулятора, так что при сборке М растягивается и ста-

новится совершенно плоской. Регулируемый параметр и задание подаются в виде преобразованных в давление импульсов. Регуляторы имеют диапазон дросселирования до 200% и время изодрома от 1 сек. до десятков минут. З. Хаимский

25585. **Определение оптимальных параметров регулятора для регулирования объектов с запаздыванием. Левитан С. А.,** Автоматика и телемеханика, 1956, **17**, № 9, 853—856 (рез. англ.)

Изложен метод определения оптимальных параметров регулятора, основанный на применении временных характеристик замкнутой системы регулирования и имеющий по сравнению с известными методами преимущество в наглядности и простоте. Метод дает полную картину переходного процесса в системе регулирования и обеспечивает точность, вполне пригодную для практич. задач. При расчете на электронном интеграторе предполагалось, что регулируемый объект эквивалентен звену запаздывания и одноемкостному (инерционному) звену. Звено запаздывания имитировалось звеном, описываемым линейным дифференциальным ур-нием четвертого порядка. Регулятор принимался с пропорциональным и интегрирующим звеном. Приводится пример расчета оптимальных параметров регулятора для регулирования т-ры горячего дутья доменной печи. М. Людмирский

25586. **Расчет статической характеристики пневматического реле. Дмитриев В. Н.,** Автоматика и телемеханика, 1956, **17**, № 9, 761—774

Излагаются разработанные автором способы расчета статич. характеристик пневматич. реле с учетом переменности коэфф. расхода его дросселирующих органов. Сравнение статич. характеристик, построенных с учетом и без учета переменности коэфф. расхода, с эксперим. показывает, что учет переменности коэфф. расхода дает значительно лучшее приближение расчетной статич. характеристики к эксперим. Приводятся примеры расчета. М. Людмирский

25587. **Самопишущий прибор, следящий за световым пятном, «фотодин». Тюлен, Коссон** (L'enregistreur suiveur de spot «Photodyne». Thulin A., Cosson J.), Mesures et contrôle industr., 1956, **21**, № 226, 185—188 (франц.)

Прибор, предназначенный для записи перемещений светового луча (зеркального гальванометра, зеркала аналитич. весов и т. д.), состоит из фотоэлектрич. приемника (дифференциальное фотосопротивление на основе CdS), лампового усилителя и лентопротяжного механизма. Точность записи прибора ± 0,15 *мм*. Запись производится металлич. пером на прямоугольной ленте из миллиметровой бумаги шириной 210 *мм*; максим. скорость 400 *мм/сек* (имеется 10 скоростей); нормальное расстояние от зеркала (8 × 10 *мм*) 3 *м*. Может быть использован световой пучок высотой 20 *мм* и шириной 5—7 *мм*. Потребление энергии 100 *вт*, вес 19,5 *кг*. Даны схема и описание. Л. Беленький

25588. **Дистанционно управляемые насосные станции. Дерр, Хайд** (Remotely operated pipeline pumping stations. Derr W. A., Hyde M. A.), Westinghouse Engr, 1956, **16**, № 2, 50—54, 65 (англ.)

Рассматриваются вопросы автоматизации и телеуправления промежуточных насосных станций для перекачки нефтепродуктов. Приводятся типовые схемы автоматизированных подстанций и типовая последовательность операций по автоматич. пуску и остановке насосов, а также основные функции защитной блокировки и сигнализации. Для целей телеизмерений основных параметров (давления на входе и выходе насосов, давления на выходе станции и расходов) применяют обычно время — импульсную или частотную системы телепередачи. Вторая система обеспечивает большее быстродействие, но требует каналов связи с большей полосой пропускания частот. И. Ихлов

25589. **Пути автоматизации производства серной кислоты контактным методом. Амелин А. Г., Шумиловский Н. Н.,** Хим. пром-сть, 1956, № 5, 1—8

Рассматриваются уже освоенные в промышленных условиях схемы автоматизации отдельных основных узлов и аппаратов в произ-ве серной к-ты контактным методом, а также подлежащие проверке предложения по автоматизации некоторых участков технологич. схемы. Предлагаются на обсуждение схемы комплексной автоматизации произ-ва серной к-ты контактным методом из колчедана, сероводорода (по методу мокрого катализа) и природной S. М. Людмирский

25590. **Контрольно-измерительные приборы и автоматика в целлюлозно-бумажном производстве. Гранат С. С.,** Бум. пром-сть, 1956, № 9, 7—9

Приводится описание схемы автоматич. регулирования и контроля в цехе содорегенерационных печей и цехе каустизации и регенерации извести сульфатно-целлюлозного з-да. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 34854. М. Людмирский

25591. **Автоматизация управления шнековым аппаратом. Берлинер М. А.,** Легкая пром-сть, 1956, № 9, 17—19

Автоматическое управление шнековым аппаратом в процессе дубления кожи производится по принципу выполнения отдельных операций цикла в определенной последовательности с помощью электропневматич. командного прибора КЭП-12. Параметры рабочих жидкостей (их т-ра и конц-ия) регулируются вне аппарата. Рассматриваются схемы автоматизации подачи дубильного экстракта и воды в аппарат, корректировки величины pH, реверсирования аппарата, регулирования т-ры в секции аппарата и т. д. М. Людмирский

25592 П. **Приборы для измерения удельного веса жидкостей** (Densitometers for measuring the specific gravity of liquids) [Simmonds Aerocessories, Ltd]. Англ. пат. 731702, 15.06.55

В исследуемую жидкость помещается поплавок полного погружения, имеющий возможность двигаться в вертикальном направлении по направляющим и ограниченный в этом движении упорами. Посредством электромагнита этот поплавок можно приподнимать. Величина тока через электромагнит, необходимая для подъема поплавка, является мерой уд. веса жидкости. Момент притяжения поплавка электромагнитом определяется по замыканию поплавком контактов или, в случае питания электромагнита переменным током, по изменению индуктивного сопротивления обмотки электромагнита. Ток через электромагнит устанавливается посредством делителя напряжения и измеряется амперметром или определяется по положению этого делителя. Для определения изменения индуктивности обмотки электромагнита в момент притяжения поплавка служит дифференциальное реле, включенное через выпрямители. И. Ихлов

25593 П. **Указатель уровня жидкости. Уитком** (Liquid level indicator. Whitcomb William F., Jr) [Sherwin-Williams Co.]. Канад. пат. 510211, 15.02.55

Для указания уровня в резервуарах при смешении жидкостей предлагается стержень — щуп, который поднимается или опускается до соприкосновения с жидкостью, выполнять из прозрачного материала, на

нижнем конце которого укрепляется непрозрачный отражатель. Указываются различные варианты форм этого отражателя (острие, нож), обеспечивающие наилучшую видимость соприкосновения щупа с жидкостью. И. Ихлов

25594 П. **Термопары.** Аутон (Thermo couples. Oughton H. G.) [Foster Instrument Co., Ltd]. Англ. пат. 735925, 31.08.55

Для защиты термопары от агрессивных воздействий ее продувают газом, предпочтительно окислительным (воздухом). Для этой цели предлагается изготавливать чехол термопары из 2 труб, помещенных одна в другой. Воздух от воздуходувки подводится к штуцеру, соединенному с наружной трубой около клеммной коробки термопары, проходит между трубами до горячего спая и выходит обратно по внутренней трубе через отверстие также у клеммной коробки. Скорость потока воздуха выбирается столь малой, что он принимает т-ру окружающей среды в области горячего спая. В другом варианте направление потока воздуха обратное. И. Ихлов

25595 П. **Термометры.** Эдуардс (Thermometrs. Edwards L. W. C.). Англ. пат. 731691, 15.06.55

Патентуется конструкция крепления капилляра манометрич. термометра к измерительной головке (манометру Бурдона). И. Ихлов

25596 П. **Прибор для измерения, указания или регулирования температуры** (Apparatus for measuring, indicating or controling temperature) [Coal Industry (Patents), Ltd]. Англ. пат. 738736, 19.10.55

Прибор состоит из геликоидальной трубки Бурдона, изготовленной из инвара и заполненной C_4Cl или толуолом. Трубка герметизирована и закреплена одним концом, а второй конец поворачивается на угол, пропропорционально измеряемой т-ре. С этим концом соединена указывающая стрелка или контактное устройство. Прибор защищен полуцилиндрич. кожухом. При возникновении негерметичности трубки получается ее дополнительное охлаждение, заставляющее срабатывать предупредительный сигнал. И. Ихлов

25597 П. **Устройство для измерения температуры газового потока** (Devices for measuring the temperature of a gaseous flow) [General Motors Corp.]. Англ. пат. 739694, 2.11.55

Для измерения средней т-ры 2 точек потока газа предлагается устанавливать термопару (или термопары) в трубку из нержавеющей стали. В трубке сделаны 3 отверстия. 2 отверстия — со стороны направления газового потока, а 3-е — с противоположной стороны. Газ входит через первые отверстия и выходит через третье, где помещена термопара, которая таким образом измеряет среднюю т-ру газа. В другом варианте трубка разделена на отдельные секции, снабженные входными и выходными отверстиями. Термопары, установленные в этих секциях, соединены в параллель, и таким образом общая термо- э. д. с. этих термопар соответствует их средней т-ре. Ввиду того, что термоэлектродные провода каждой термопары имеют различную длину, их диаметры сделаны разными для того, чтобы их сопротивления были одинаковыми. И. Ихлов

25598 П. **Устройство для измерения средней температуры жидкости в закрытом сосуде.** Нурднес (Device for measuring the average temperature of a liquid in a closed container. Nordnes H.). Англ. пат. 730262, 18.05.55

Для измерения средней т-ры жидкости в закрытом сосуде, в случае если жидкость полностью заполняет этот сосуд, предлагается использовать уровень жидкости в расширительном бачке, соединенном с основным сосудом. Для этой цели в бачке устанавливается смотровое стекло, снабженное температурной шкалой. И. Ихлов

25599 П. **Прибор для регулирования вязкости.** Ланц (Viscosity control apparatus. Lantz Donald G.) [General Motors Corp.]. Канад. пат. 514861, 19.07.55

Патентуется вискозиметр ротационного типа, в котором вращающийся диск, погруженный в исследуемую жидкость, посажен на ось ротора сельсин-датчика, статор которого приводится во вращение мотором с постоянной скоростью. Ротор связан со статором измерительной торсионной пружиной. Таким образом, каждому значению вязкости соответствует определенный угол поворота ротора относительно статора сельсина датчика, который указывается стрелкой, укрепленной на оси ротора сельсина приемника. Для целей автоматич. регулирования вязкости к этой стрелке прикреплен флажок, управляющий светом фотореле, в выходной цепи которого включена обмотка электромагнитного клапана, установленного на линии подачи разбавителя. По другим вариантам в цепь электромагнитного клапана могут включаться контакты реле времени. И. Ихлов

25600 П. **Способ и аппаратура для контроля ионообменного процесса методом электропроводности.** Фосетт (Ion-exchange processes and apparatus. Fawcett S.) [Permutit Co., Ltd]. Англ. пат. 714642, 1.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3446 (англ.)]

Для контроля ионообменного процесса использовано изменение электропроводности гранул ионообменного в-ва, погруженных в жидкость, зависящее от водн. модуля и состоянии в-ва. Способ применен для контроля отмывки гранул, определения степени оводнения основы при циркуляции сверху вниз, определения необходимости регенерации в H-цикле и индикации достаточного разделения основы в смешанных анионокатионных ионообменниках. Л. Беленький

См. также: Агрессивностойкие приборы 25431. Определение толщины гальванических покрытий 23857. Регулирование уровня 23663. Поршневой манометр 23670. Регулирование температуры 23666. Регулирование влажности 24952. Измерение pH 23632, 23633, 25298. Магнитный анализатор кислорода 23573. Оптический газоанализатор 23686. Автоматические электронные дозаторы 24032. Автоматизация коксохимического завода 24185. Контроль качества бетона 24034. Автоматизированное произ-во латексной губки 24692. Регулирование бумажного произ-ва 24955.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

25601. **Некоторые токсикологические вопросы атмосферных загрязнений.** Нелсон (Some toxicologic aspects of atmospheric pollution. Nelson Norton), Amer. J. Public Health, 1955, **45**, № 10, 1289—1301 (англ.)

Обзор литературы о заболеваниях органов дыхания у населения промышленных центров, воздух которых содержит пары бензина, SO_2, тумана H_2SO_4 и канцерогенные в-ва в конц-иях, значительно ниже предельно допустимых. Ставится задача дальнейших иссле-

дований взаимосвязи частоты заболеваний раком легких у мужчин с курением сигарет, а также оценки сравнительной вредности атмосферных загрязнений в зависимости от их физ. состояния и особенностей организма. Библ. 25 назв. Н. Шумская

25602. Устройство для обнаружения проникновения галоидов сквозь неплотности.—(Halogen-Leckfinder.—), Arch. techn. Messen, 1954, № 226, 267 (нем.)

25603. Противогазы для работ с хлором. Лангуэрти (Safety in chlorine handling — gas masks. Langworthy V. W.), Water and Sewage Works, 1956, **103,** 15 June, 43—45 (англ.)

Описаны противогазы, предназначенные для произ-ва работ в атмосфере, содержащей хлор (кислородные аппараты «кемакс» и «айр-пэк» с продолжительностью действия 45 и 30 мин. соответственно и пр.). Указаны особенности применения противогазов, их достоинства и недостатки. М. Фишбейн

25604. Опасность отравления ртутью в университетской лаборатории. Голдуотер, Клейнфелд, Берджер (Mercury exposure in a university laboratory. Goldwater Leonard J., Kleinfeld Morris, Berger Adolph R.), Arch. Industr. Health, 1956, **13,** № 3, 245—249 (англ.)

Описан случай отравления парами Hg с характерными симптомами (стоматит, тремор, нарушения психики, содержание в моче 0,065 *мг/л* Hg). В зоне дыхания не было обнаружено токсич. конц-ий паров Hg. Максимально допустимая конц-ия Hg (0,1 *мг/м*^{3}) была определена только у механич. вакуум-насосов и эксгаустеров. Рекомендуется установка местных отсосов, устранение щелей в деревянном полу лаборатории; строгий контроль за содержанием Hg в воздухе. Г. Дикарева

25605. Гигиена труда в производстве гранозана. Русских В. А., Тубина А. Я., Материалы по вопр. гигиены труда и клиники проф. болезней. Сб. 5. Горький, 1956, 73—80

Установлено, что в произ-ве гранозана в воздух рабочих помещений выделяются пары металлич. Hg и ее органич. соединений. Наибольшие конц-ии Hg были обнаружены в кабинах и у вытяжных шкафов с мельницей и расфасовочным бункером. В кабинах синтеза диэтилртути, этилмеркурхлорида, в кабине получения амальгамы, при операциях, выполняемых вручную, в коридорах управления, в отделении подготовки талька, в санпропускнике конц-ии паров органич. и металлич. Hg были значительно выше допустимых. Основными причинами загрязнения воздушной среды являются неполная механизация производственных операций, недостаточная герметичность оборудования, неполная изоляция участков с источниками загрязнения от остальных помещений, дефекты вентиляции. В числе профилактич. мероприятий рекомендуется предотвращение или максим. снижение сорбции Hg и ее соединений материалами стен и пола путем эффективных защитных покрытий; профилактич. обработка поверхностей горячим 4% р-ром мыла в 5%-ном р-ре соды; применение индивидуальных защитных приспособлений. К. Лобанова

25606. К методике определения ртути в атмосферном воздухе. Полежаев Н. Г. Гигиена и санитария, 1956, № 6, 74—76

Воздух с парами Hg протягивают через 2 последовательно соединенных поглотителя с 1 *мл* 0,025% р-ра J в 0,3%-ном р-ре KJ в каждом; добавляют каплю 0,1 н. р-ра Na_2SO_4 и затем 1 *мл* составного р-ра, приготовляемого из 1 объемн. ч. 7%-ного р-ра $CuCl_2$ и 5 объемн. ч. 3 н. р-ра Na_2SO_4, взбалтывают, центрифугируют 5 мин. Колориметрирование производят по окраске осадка. Потерю J в поглотительном р-ре компенсируют специально сконструированным прибором (приводятся чертежи). Чувствительность метода 0,00002 *мг* Hg в осадке. Метод дает возможность обнаруживать предельно допустимую конц-ию (0,3 γ/*м*^{3}) Hg при протягивании 60—70 *л* воздуха в течение 60—70 мин. К. Лобанова

25607. Опыт исследования функционального состояния центральной нервной системы при воздействии марганца в условиях производства и в эксперименте. Михайлов В. А., Троп Ф. С. В сб.: Вопр. гигиены труда, профессиональной патологии и токсикологии в пром-сти Свердл. обл. Свердловск, 1955, 224—233

Исследования при производственном и эксперим. манганотоксикозе показали, что начальная р-ция на воздействия Mn в производственных условиях характеризуется развитием торможения в коре головного мозга (изменение времени условно рефлекторной р-ции на свет и звук, измерение хронаксии периферич. нервно-мышечных аппаратов и их субординационных отношений). Изменения функционального состояния центральной нервной системы характеризуют начальный период воздействия Mn и должны использоваться для целей ранней диагностики манганотоксикоза и для контроля эффективности лечебно-профилактич. мероприятий. Г. Дикарева

25608. Недоокись углерода с точки зрения промышленной медицины. Штейн (Bemerkungen zur Frage des Kohlensuboxyds aus gewerbeärztlicher Sicht. Stein W.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1956, **6,** № 5, 104—106 (нем.)

Кратко описаны свойства и условия образования недоокиси углерода. При высокой т-ре (напр., в доменном произ-ве) из CO образуется летучая недоокись C_3O_2; последняя вызывает раздражение дыхательных путей, а выделяющаяся при ее разложении CO — отравление. Г. Дикарева

25609. Профессиональные повреждения кожи окисью этилена и защитные мероприятия. Вейхардт (Berufliche Hautschäden durch Äthylenozyd und die arbeitsmedizinischen Schutzmaßnahmen. Weichardt H.), Berufsdermatosen, 1956, **4,** № 4, 174—178 (нем.; рез. англ.)

Установлено, что воздействие ничтожных кол-в окиси этилена (I) вызывает сенсибилизацию кожи, это приводит впоследствии к тяжелому буллезному дерматиту. Рекомендуется усиление вентиляции помещений, защита органов дыхания и рук, обильное обмывание водой кожи в случае попадания на нее I. И. Ковалевич

25610. К вопросу о мерах защиты при работе с ацетоцангидрином. Михальке (Zur Frage des Gesundheitsschutzes beim Umgang mit Azetonzyanhydrin. Michalke Günter), Dtsch. Gesundheitswesen, 1956, **11,** № 32, 1083—1086 (нем.)

В целях предупреждения отравлений ацетоциангидрином (I) рекомендуется предварительная проверка токсичности в-в, содержащих I и другие соединения HCN, снабжение препаратов этикетками, предупреждающими об опасности отравления, вывеска памяток на видных местах, инструктаж работающих, соответствующая защитная одежда и противогазы. Работа с I должна проводиться в хорошо проветриваемых помещениях; подростки и женщины (особенно в период беременности) не должны допускаться к работе с I. Первая помощь при отравлении: введение $NaNO_2$ и $Na_2S_2O_3$, глюкозы с инсулином, 10—50 *мл* 1%-ного р-ра метиленовой синьки, кратковременное вдыхание 10% CO_2 с кислородом. К. Никонова

25611. Ориентировочный весовой метод определения паров бензина в воздухе. Барт, Кудрина (Orientační vážková metoda na stanovení par benzinu

v ovzduší. Barth Alexandr, Kudrna Jan), Pracovní lékař., 1956, 8, № 3, 195—198 (чеш.; рез. русс., англ.)

Метод для количеств. определения паров бензина в воздухе состоит в улавливании последних парафиновым маслом и является достаточно точным для целей гигиены труда. И. Лекае

25612. **Катализаторы вулканизации как аллергены, вызывающие экземы. (К анализу «резиновой экземы»). Бандман** (Vulkanisationsbeschleuniger als Kontaktekzemallergene. (Zur Analyse des «Gummi ekzems»). Bandmann H.-J.), Hautarzt, 1956, 7, № 9, 419—421 (нем.)

Установлено, что многие в-ва, применяемые в качестве ускорителей (У) вулканизации (меркаптотиазольные и дитиокарбаминовые соединения, тетраметилтиурамсульфид, гексаметилентетрамин, метиленанилин, *n*-фенилендиамин и др.) могут быть причиной возникновения контактных «резиновых экзем». Приведены результаты кожных проб на 5 больных с 9 распространенными У и готовой резиной, контакт с которой вызывал заболевания. Считают, что при совместной сенсибилизации У и готовой резиной речь может идти лишь о сенсибилизации У, присутствующим в резине. К. Никонова

25613. **Об эпоксидных смолах. Бурн** (Sulle resine epiossidi. Bourne L. B.), Med. lavoro, 1955, 46, № 3, 191—193 (итал.; рез. англ., нем.)

Для превращения эпоксидных смол (продукт взаимодействия эпихлоргидрина и дифенилолпропана) в твердые теплостойкие в-ва к ним прибавляют амины (6—16% по отношению к смоле), главным образом пиридин (6%). Контакт с этими в-вами приводит к заболеваниям кожи, позже появляются симптомы общего отравления. Рекомендованы обычные профилактич. мероприятия. Н. Соловьева

25614. **Профессиональные вредности и профессиональные заболевания на предприятии, производящем пенициллин. Барталини, Пармеджани** (Rischi e patologia professionale in uno stabilimento di produzione della penicillina. Bartalini Emilio, Parmeggiani Luigi), Med. lavoro, 1956, 47, № 4, 235—239 (итал.; рез. англ., нем.)

Указано, что наибольшей опасности рабочие подвергаются при операции экстрагирования (действие амилацетата) и очистки (действие озона, ацетона, хлороформа, УФ-излучения). Отмечены случаи аллергич. заболевания и авитаминоза («черный язык»). Признаки авитаминоза быстро исчезали после применения витаминов B_1, B_2 и PP. Н. Соловьева

25615. **Об опасности заболеваний раком у рабочих на пиролизе древесины. Кёрблер, Франк, Николич** (Über die Krebsgefährdung der Industriearbeiter bei der Holzdestillation. Körbler Juraj, Frank Pavao, Nikolić Jelena), Krebsarzt, 1956, 11, № 4, 210—211 (нем.)

При систематич. обследовании 465 работающих (в Боснии) у 23 из них обнаружен гиперкератоз рук бородавчатого типа, у 2 — папиломатозные образования на слизистой оболочке рта и мочевого пузыря, у одного — бронхокарцинома, у 4 — эпителиома кожи. У 35 из 116 обследованных жен рабочих обнаружены эрозии шейки матки. Сделан вывод, что при перегонке древесины образуются канцерогенные в-ва, которые при длительном воздействии могут приводить к заболеванию раком как работающих, так и окружающего населения. К. Никонова

25616. **Патофизиология дыхания при силикозе и экспертиза трудоспособности. Росье, Бюльман, Лухзингер** (Die Pathophysiologie der Atmung bei der Silikose und die Begutachtung der Arbeitsfähigkeit. Rossier P. H., Bühlmann A., Luchsinger P.), Dtsch. med. Wochenschr., 1955, 80, № 16 608—614, 668 (нем.; рез. англ., исп.)

На основании обследования 400 больных силикозом (С) (спирометрия, анализ газов крови с применением фотоэлектрич. оксиметра) сделан вывод о параллелизме между выраженностью рентгенологич. изменений легких и тяжестью нарушения функции дыхания. Установлено, что в начальной стадии С имеет место нарушение вентиляции вследствие бронхита и эмфиземы. В выраженных стадиях С обнаруживаются нарушения дыхания в связи с уменьшением поверхности альвеол и нарушением диффузии газов. Хронич. дыхательная недостаточность приводит к легочной гипертонии, лечение которой является важной задачей. Указано, что больной С является нетрудоспособным, если в покое у него наблюдаются нарушения дыхания, связанные с ограничением диффузии газов. Наблюдение за 46 больными С показало, что после оставления произ-ва у 26 из них через 4 года не было обнаружено ухудшения состояния, повысилась трудоспособность. И. Ковалевич

25617. **Здоровье и безопасность при работе на реакторах. Чиприани** (Health and safety activities in reactor operations and chemical processing. Cipriani A. J.), Arch. Industr. Health, 1956, 14, № 1, 7—11 (англ.)

Описываются мероприятия по контролю за безопасностью работы на реакторах и при хим. обработке продуктов распада. Предотвращение переоблучения достигается правильным расположением рабочих мест, организацией контроля за степенью облучения и попадания радиоактивных в-в внутрь организма, применением мер индивидуальной защиты и рациональной вентиляцией рабочих помещений, а также спец. мероприятиями по быстрой дезактивации в случае аварий. Подчеркивается необходимость учета этих мероприятий при проектировании новых объектов. Приводятся годовые дозы облучения, полученные работающими на различных участках эксперим. реактора в Чолк-Ривер за 1952—1954 гг. Превышение допустимой годовой дозы (15 *рентген*) наблюдалось лишь в одном случае в 1953 г., когда проводился ремонт реактора, и общий уровень полученных доз облучения был выше, чем в другие годы. Степень опасности при поступлении радиоактивных в-в внутрь организма контролируется периодич. исследованиями активности мочи (один раз в 3 месяца, а при особо опасных работах — один раз в неделю и чаще). В случаях превышения годовых доз облучения или высокого уровня активности мочи работающие переводятся на безопасные участки работы. Опасность радиоактивного загрязнения, которое обусловливается главным образом стронцием, заключается в трудности дезактивации. Поскольку фиксированные загрязнения обусловливают стойкое повышение естественного фона, рекомендуется заменять загрязненные материалы новыми. Библ. 5 назв. Н. Волкова

25618. **Гигиена труда при переработке урана. Эйзенбуд, Куигли** (Industrial hygiene of uranium processing. Eisenbud M., Quigley J. A.), Arch. Industr. Health, 1956, 14, № 1, 12—22 (англ.)

Приводятся материалы 10-летних исследований производственной среды и состояния здоровья рабочих на ряде предприятий, перерабатывающих U. Интенсивность γ-излучения на отдельных участках достигала 25 *мрентген/час*, интенсивность β-излучения 235 *мрад/час*, конц-ии радона 10^{-13} *кюри/л*, содержание α-активной пыли как растворимых, так и нерастворимых соединений U в воздухе было выше пре-

38*

дельно допустимой нормы. Результаты измерения содержания соединений U в теле рабочих, работающих в условиях весьма высоких конц-ий соединений U в воздухе, показали небольшие кол-ва, значительно меньшие, чем можно было ожидать. Приводятся данные изучения выделения соединений U с мочой при различных условиях поступления U в организм (различная растворимость соединений U, длительное поступление малых доз, одноразовое крупное поступление, наличие перерыва в работе и т. д.). Делается попытка оценить кол-во поступившего в организм U по содержанию его в тканях и выделению с мочой. Автор считает, что токсичность U относительно низка по сравнению с токсичностью других тяжелых металлов, а подход к нормированию содержания соединений U в воздухе производственных помещений неоправдано строг. Библ. 8 назв. Н. Волкова

25619. **Введение к основам радиологической санитарии для персонала водоочистительных сооружений. Хауэлс** (Introduction to basic radiological health for water works personnel. Howells David H.), Water and Sewage Works, 1956, **103**, № 4, 145—150 (англ.)

Краткое изложение элементарных сведений о радиоактивности, процессах деления и термоядерных р-циях, загрязнении воды радиоактивными в-вами и о методах ее очистки. В. Левин

25620. **Обзор защитных устройств при обслуживании машин для литья под давлением.**—(Messebericht über die Unfallverhütung an Spritzgußmaschinen.—), Chem. Ind., 1956, **8**, № 6, Chemiearbeit, 43—44 (нем.)

Описание демонстрировавшихся на Ганноверской ярмарке в 1956 г. защитных устройств для предупреждения несчастных случаев при обслуживании машин для литья под давлением. Я. Дозорец

25621. **Защита от взрывов и их предотвращение. Гленденнинг** (Industrial explosion protection and suppression. Glendenning W. G.), Brit. J. Industr. Safety, 1956, № 36, 209—213 (англ.)

Рассмотрены методы защиты от пылевых и газовых взрывов. Описаны приспособления, не допускающие нарастания давления до опасной величины, сигнализирующие о наличии взрывоопасных конц-ий, обеспечивающие впуск в атмосферу инертных газов и быстрое разобщение отдельных секций аппаратуры. Применение приспособлений целесообразно на з-дах, где установлены измельчители, циклоны и пылеотделители, а также на мельницах и элеваторах. М. Фишбейн

25622. **Определение концентраций веществ, образующих с воздухом взрывчатые смеси. Сладечек** (Provozní stanovení látek tvořících se vzduchem explosivní směsi. Sládeček Jiří), Chem. průmysl, 1956, 6, № 8, 318—321 (чеш.)

Описываются переносный и стационарный приборы для определения содержания в воздухе производственных помещений в-в, образующих взрывчатые смеси. Принцип действия приборов основан на каталитич. сжигании в-в и определении выделившегося тепла: путем измерения сопротивления платиновой проволоки с помощью моста Уитстона. Приборы снабжены сигнализирующим устройством. Приводятся схемы и фотографии приборов. Т. Бржевская

25623. **Свойства аммиака и условия безопасности при его применении. Кяо Н. А.,** Тр. Ленингр. технол. ин-т холодильн. пром-сти, 1956, **14**, 103—110

Взрывоопасные конц-ии аммиачно-воздушных смесей составляют от 16 до 28 об.% NH_3. Описано токсичное действие NH_3. Допустимая конц-ия паров NH_3 в воздухе 0,02 *мг/л*. Определение содержания NH_3 в воздухе (0,002 *мг/л* — 0,3 *мг/л*) производится газоанализатором Ленинградского института охраны труда в течение 3 мин. Предложено внести изменения в существующие «Правила по технике безопасности аммиачных установок» (обязательность удаления из емкостей и трубопроводов неконденсирующихся газов, смазочных масел и пр.). И. Лекае

25624. **Взрывы в резервуарах, содержащих водород при низких давлениях. Фогт, Робертшоу** (Explosionen in wasserstoffgefüllten Behältern niedrigen Druckes. Vogt E. C., Robertshaw T. L.), Vakuum-Technik, 1956, **5**, № 5, 93—95 (нем.)

При исследовании условий безопасного раскисления водородом расплавленного металла было установлено, что при давл. < 40 *мм* рт. ст. внезапное попадание воздуха может привести только к слабому взрыву водородо-воздушной смеси в резервуаре. М. Фишбейн

25625. **Вопросы автоматического контроля безопасной работы опытных установок. Саббот т** (Safety features of automatic control in pilot plant operation. Sabbott F. K.), Petrol. World and Oil, 1956, **53**, № 30, 70—72, 74 (англ.)

Для обеспечения безопасной работы опытных установок рекомендуется: 1) помещение установок в пожаробезопасные камеры с усиленной вентиляцией (кратность воздухообмена до 60 в час); 2) отключение установок и подача сигнала при повышении т-ры в камере $>70°$; 3) снабжение камер автоматич. подачей CO_2; 4) применение гидрозатворов и разрывных предохранительных мембран для защиты от внезапного повышения давления; 5) выключение нагрева при повышении т-ры в аппаратуре установки $> 650°$. Описаны также некоторые другие мероприятия, осуществленные на 3 опытных установках. И. Ихлов

25626. **Предохранительные клапаны. Конисон** (What a relief valve can do. Conison Joseph), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 7, 137—140 (англ.)

Рассмотрено применение предохранительных клапанов с точки зрения безопасности эксплуатации хим. и нефтеперерабатывающей аппаратуры, где возможно внезапное самопроизвольное повышение давления. М. Фишбейн

25627. **Испытание жидкости, предохраняющей от воспламенения. Вителло, Сетти** (Prove sul liquido ignifugo «F. L.» presentato dalla «Combustio» di Milano. Vitello Ugo, Setti Bruno), Antincendio, 1956, **8**, № 3, 133—134 (итал.)

Образцы дерева, пропитанные или опрысканные жидкостью (состав не указан), высушивали и затем нагревали при 420°. О поведении образцов (обработанных погружением в течение 1 и 2 час. и обработанных опрыскиванием) судили по изменению в зависимости от времени нагревания (1—10 мин.), т-ры наружной поверхности образцов. Зависимость т-ры от времени нагревания представлена в форме кривых в соответствующих координатах. Лучшие результаты показали образцы, обработанные опрыскиванием. Н. С.

25628. **Исследования загрязнений атмосферного воздуха в Венеции. Пакканьелла, Фонтанелла, Косма** (Ricerche preliminari sull'inquinamento atmosferico nell'area residenziale di Mestre-Marghera (Venezia). Paccagnella B., Fontanella E., Cosma E.), Igiene mod., 1956, **49**, № 3-4, 227—255 (итал.; рез. англ., нем., франц., эсперанто)

Пробы воздуха индустриальных кварталов в летние месяцы отбирались с подветренной стороны. Представлены результаты анализа воздуха на содержание SO_2, NO_2, F_2. Содержание пыли в зависимости от места отбора составляло 347—5486 частиц в 1 *мл* воздуха. Н. Соловьева

25629. **Обращение с древесной пылью. Вагнер** (Technische Behandlung des Holzschleifstaubes. Wagner Kurt), Staub, 1956, № 45, 309—315 (нем.; рез. англ., франц.)

Шлифовка деревянных поверхностей сопровождается образованием мелкой древесной пыли (содержащей ~7% частиц размером < 20 μ), которая может образовывать с воздухом взрывоопасные смеси. Нижняя граница взрывоопасной конц-ии пыли в таких смесях 12 *г/м³*, верхняя ~500 *г/м³*. Для предотвращения взрывов рекомендуется производить отсасывание пыли у мест ее образования со скоростью ~10 *м/сек*. Воздуховоды для предотвращения отложения в них пыли должны быть восходящими. Для улавливания пыли рекомендованы циклоны и в связи с ее взрывоопасностью неприменимы электрофильтры и рукавные фильтры. Не допускается значительное скопление осаждений пыли. Пыль рекомендовано сжигать в котельных установках. И. К.

25630. Приспособления для отбора проб воздуха в зоне дыхания работающих на производстве. Шаган И. Б. Гигиена и санитария, 1956, № 7, 51—52

Описаны приспособления для отбора параллельных проб воздуха в зоне дыхания работающих на произ-ве: штативная насадка, стержню которой придается любое положение с помощью шарового шарнира, и приспособление, укрепляемое на голове рабочего в том случае, когда он перемещается по рабочей площадке. Приводятся чертежи. К. Лобанова

25631. Устройство для доведения до постоянного веса фильтров, применяемых при определении запыленности газов. Брегвадзе У. Д., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 8, 1000—1001

О запыленности газов судят по привесу, получаемому после фильтрования определенного их объема через взвешенные гильзы (фильтры), содержащие хлопчатобумажную или стеклянную вату. Описано устройство, состоящее из аналитич. весов и термостата, которое позволяет доводить гильзы до постоянного веса в течение 1,5—2 час. при точности взвешивания гильз до 0,0002—0,0004 *г* (вместо точности 0,001 *г*, обеспечиваемой обычными методами). И. Лекае

25632. Вентиляция. Молер (Ventilation. Mohler J. B.), Metal Finish., 1956, **54**, № 6, 77—80, 98 (англ.)

Приводятся рекомендации по устройству приточно-вытяжной вентиляции в помещениях для гальванопластики и других процессов электролитич. покрытия. Выбор химикалий для электролитич. процессов должен производиться также и по признаку наименьшего загрязнения ими воздуха. Предложены конструкции зонтов и вытяжных систем и материалы для их изготовления. Объемы отсасываемого воздуха у обычных ванн для пяти степеней интенсивности процесса покрытия составляют 100—400 *м³/ч* на одну ванну. Приведены табличные данные об оптимальных объемах отсасываемого воздуха для 26 различных процессов электролитич. покрытий. Ю. Скорецкий

25633. Обследование эффективности вентиляции в лако-красочном производстве. Катон, Меличон, Агнезие (Studiul eficienţei unei ventilaţii dintr-o secţie a unei întreprinderi de fabricat vopsele şi lacuri. Caton L., Melicson J., Agnezie N.), Igiena, 1956, **1**, 81—83 (рум.)

На основе опытных данных произведен подсчет тепловыделений и выделений вредных в-в в помещениях краскотерочного отделения. Подсчитано также, что имеющийся воздухообмен должен исключать наличие повышенных конц-ий вредных в-в в атмосфере помещения. Однако конц-ия вредных в-в у рабочих мест была найдена достаточно высокой, что потребовало установки местных вентиляционных отсосов. З. Хаимский

25634. Опыт применения некоторых физиологических методов для гигиенической оценки производственного микроклимата. Клейнер А. М. В сб.: Вопр. гигиены труда, профессиональной патологии и токсикологии в пром-сти Свердл. обл. Свердловск, 1955, 153—159

Установлено, что рабочие основных профессий медеэлектролитного цеха выполняют работу средней тяжести со значительным статич. компонентом. Т-ра воздуха летом 29—31°, влажность 60—90%, зимой соответственно 27—29 и 70—96%. Источниками тепло- и влаговыделений являются электролитич. ванны. В 91% ответов рабочие характеризовали теплоощущение как «тепло», «жарко» и «очень жарко». Методом определения времени моторной р-ции на свет и звук, статич. выносливости рук, длительности задержки дыхания и др. у них были выявлены нарушения деятельности центральной нервной системы (относительное преобладание тормозных процессов), сердечнососудистой системы, водн. обмена, терморегуляции, причем у катодчиков, которые выполняют динамич. работу в условиях меньшей т-ры и влажности, большой подвижности воздуха, эти нарушения были менее выраженными. Рекомендуется механизация трудоемких операций, максим. устранение статич. работы, нормализация микроклимата. К. Лобанова

25635. Электронный фильтр для тонкой очистки воздуха в установках для кондиционирования. Есниц (Elektronische Feinfilter für Lüftungs- und Klimaanlagen. Jessnitz Werner), Sanit. Technik, 1956, **21**, № 9, 355—357 (нем.)

Для удовлетворения высоких требований в очистке воздуха при его кондиционировании применяется электронный фильтр (ЭФ). ЭФ отличается от электрофильтра низким напряжением, зарядкой частиц пыли только положительными зарядами и состоит из 2 камер: в 4-й производится зарядка частиц, во 2-й их осаждение на спец. пластинах. Питание ЭФ производится от селенового выпрямителя через трансформатор 220/6000 *в* током ~0,5 *ма*. К. п. д. ЭФ ~100% при скорости воздуха ~2 *м/сек* и гидравлич. сопротивлении ~3 *мм* вод. ст. Производительность ЭФ достигает 122 000 *м³/час*. ЭФ имеют большое значение для борьбы с силикозом, применяются в установках для кондиционирования воздуха больниц, пищевых предприятий и т. д., а также для улавливания радиоактивной пыли. Я. Дозорец

25636 П. Усовершенствования процессов получения пенообразующих растворов (Perfectionnements aux procédés de préparation de substances moussantes et substances obtenues par sa mise en oeuvre) [Établissements Phillips & Pain]. Франц. пат. 1044137, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10555 (нем.)]

Описан процесс получения пенообразующих р-ров из продуктов гидролиза (известью) белоксодержащих отходов (рога, соевые бобы, земляные орехи). Пример: нейтр. р-р продуктов гидролиза (в кол-ве 515 *л*) смешивается на холоду с 15%-ным р-ром Na_2CO_3 (328 *л*) и р-ром NaOH (21 *л*) (уд. в. 1,33). Выпавший осадок $CaCO_3$ отфильтровывается, прозрачный фильтрат подкисляется 63%-ной HCl до pH5, после чего подщелачивается до pH8. Полученный р-р (880 *л*) упаривается (до 538 *л*) и стабилизируется добавкой 10%-ного р-ра $FeSO_4$. М. Фишбейн

См. также: Отравления и борьба с ними: $HgCl_2$ 7446Бх; P 7458Бх; Si 7514Бх; канцерогенное действие азокрасителей 7557Бх; канцерогенное действие $BeSO_4$ 7559Бх; Pb 7665Бх; 7670Бх; CS_2 7693Бх; инсектициды 7707Бх; SiO_2 7720Бх; 7721Бх; анилин 7733Бх; хлористый метил 7763Бх; Cr 7990Бх, Tl 7991Бх, N-нитрозодиметиламин 7992Бх; тетрабромметан 7994Бх; окись пропилена 7995Бх; U 7996Бх; лечение отравления 8001Бх. Пожары и взрывы: пределы взрываемости смесей метана, воздуха и инертных газов 24159. Хранение и транспортировка нефтепродуктов 24238.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

C

N

T

U

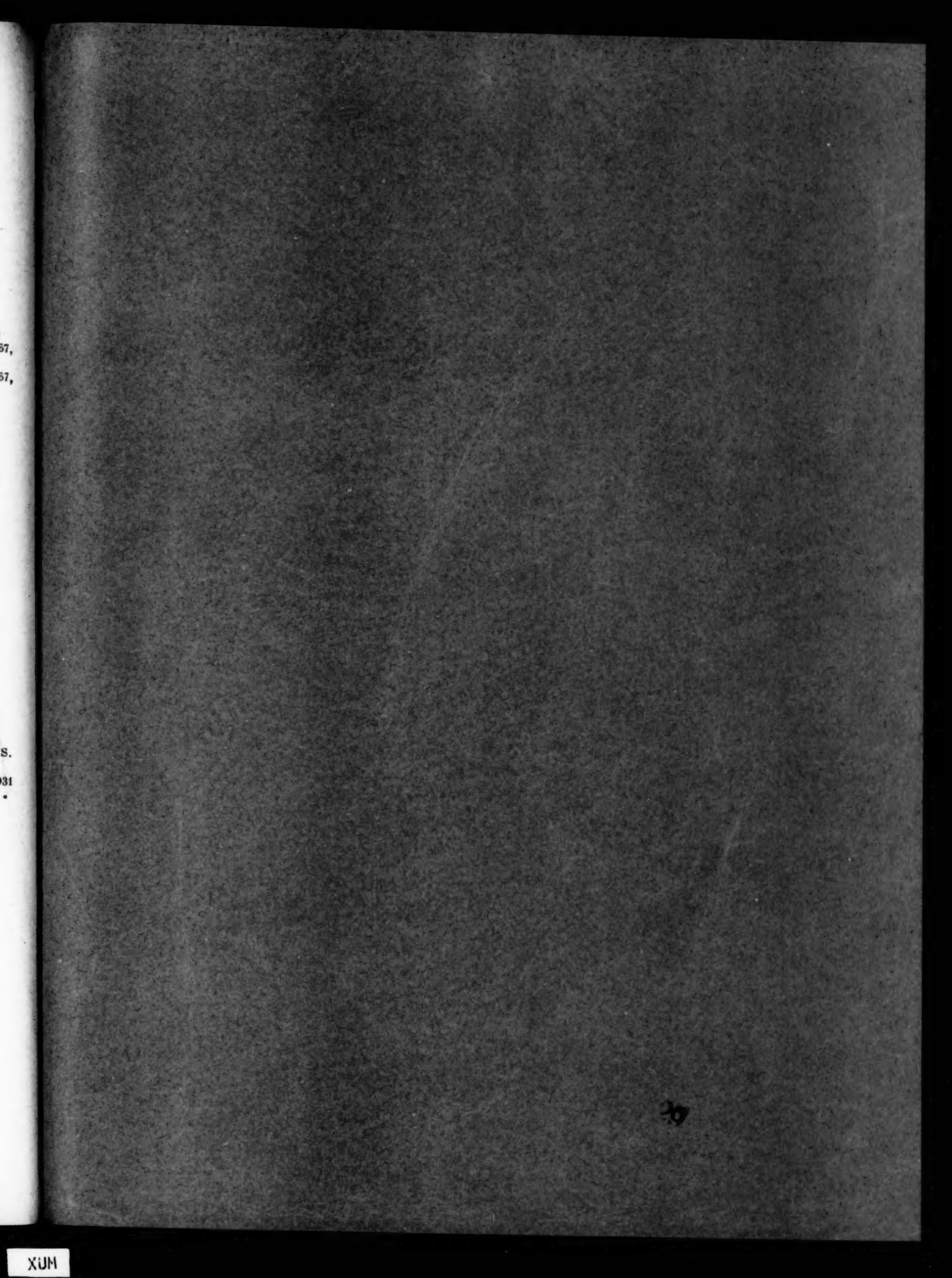
V

W

Технический редактор *Т. П. Поленова*

Подписано к печати 17. VI. 1957 г. Тираж 4575 Формат бумаги $84 \times 108^1/_{16}$
Печ. л. 63,14 Бум. л. $19^1/_4$ Уч.-изд. л. 115,8 Зак. 1491

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10



Цена 28 р. 80 к.

XUM